

Untersuchungen
in der Bicyclo [1, 3, 3] Nonan-Reihe

Adalbert Schulte Oestrich

UNTERSUCHUNGEN IN DER BICYCLO [1, 3, 3] NONAN-REIHE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt
von
Adalbert Schulte Oestrich
aus
Köln

Januar 1959

Berichterstatter: 1. Professor Dr. H. Stetter
2. Professor Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1959

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555211_0100

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr.H. S t e t t e r

im Chemischen Institut der Universität Bonn und im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom März 1955 bis Dezember 1958 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich für seine stete Hilfe und großzügige Förderung sowie für die Gewährung vorzüglicher Arbeitsbedingungen.

Herrn Professor Dr. R. Huisgen, Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität München, danke ich für die Möglichkeit, meine Arbeit im Institut durchzuführen, sowie für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Weiterhin gilt mein Dank allen Studenten, die durch präparative Mithilfe zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

<u>Experimenteller Teil</u>	Seite
1. Darstellung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (I)	21
2. Versuche zur Reduktion der Carbonylgruppen im "Meerwein-Ester"	21
3. Versuche der katalytischen Reduktion von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester	23
4. Druckhydrierung des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters	23
5. Versuch der Umsetzung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester mit Phosphorpentachlorid	24
6. Reduktionsversuche mit Kalium- und Natriumborant am Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester	24
7. Darstellung von Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (IV)	25
8. Versuch der Thioketalisierung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester	26
9. Versuch des Hunsdiecker-Abbaus an der Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)	27
10. Versuch der Dieckmann-Kondensation mit Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester	28
11. Versuch der Bromierung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester	29
12. Bildung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (V)	29
13. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (V)	30
14. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester (IX)	31
15. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion-(2,6) (VI)	31

	Seite
16. Bildung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion (2,6) (VI)	32
17. Darstellung von Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (X)	33
18. Umsetzung von Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Kaliumsulfid	33
19. Versuch der Darstellung von 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)	34
20. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-diäthylenketal (XI)	35
21. Versuch der Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) und dessen Diäthylenketals mit Kalium- und Natriumsulfid	36
22. Versuch der Darstellung des 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-diäthylenketal	37
23. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Natriummethylat (XII)	37
24. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Natriumäthylat (XII)	38
25. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit wäßriger Natronlauge	40
26. Versuch der cyclisierenden Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Malonsäure-dimethylester	41
27. Darstellung des 2-Thia-adamantandion(4,8)-tetracarbon-säure(1,3,5,7)-tetramethylester-oxyd(2) (VIII)	41
28. Darstellung des 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbon-säure(1,3)-dimethylester-oxyd(2) (VII)	42
29. Verseifungsversuche am 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure(1,3)-dimethylester-oxyd(2)	43
30. Reduktionsversuche am 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure(1,3)-dimethylester-oxyd(2)	45

	Seite
31. Darstellung des Bariumsalzes der Benzophenontrisulfonsäure (Versuch der Tetrasulfurierung des Benzophenons) (XIV)	46
32. Darstellung von 3,5,3',5'-Tetrabrom-benzophenon(XV)	48
33. Darstellung von 3,5,3',5'-Tetrabrom-diphenylmethan(XVI)	48
34. Versuche zur Gewinnung von 3,5,3',5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan	49
35. Bildung von 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-benzophenon(XVII)	50
36. Versuche der Alkylierung von Aceton-dicarbonssäure-diäthylester mit Bromessigsäuremethylester	51
37. Darstellung des 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6)-diäthylesters (XVIII)	52
38. Versuch zur Gewinnung von 3,7-Dithia-bicyclo[1,3,3]-nonan	54
39. Versuche zur Gewinnung von 3,7-Dioxa-bicyclo[1,3,3]-nonan	55
40. Darstellung von 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5)(XX)	57
41. Bildung des Tetrasulfonats von 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) (XXI)	57
42. Darstellung von 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan (XXII)	58
43. Darstellung des 2,4-(Dijodmethyl)-1,5-dijod-pentans (XXIII)	59
44. Versuche zur Darstellung des Tetranitrils der Propan-tetraessigsäure(1,1,3,3)	60
45. Darstellung von β -Chlor-glutarsäure-diäthylester(XXIV)	61
46. Darstellung von β,β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester (XXV)	62
47. Versuche der Dieckmann-Kondensation am β,β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester	63
Literaturverzeichnis	64

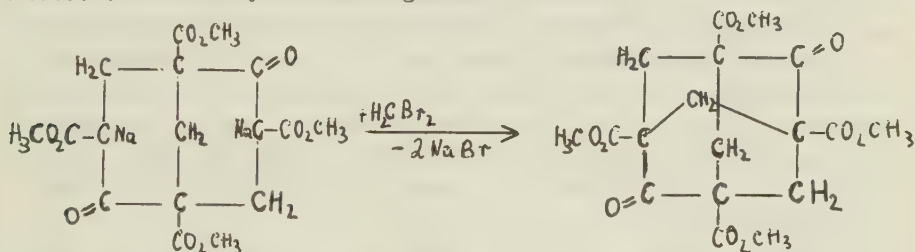
I.

Einführung und Ziel der Arbeit

Ein allgemein anwendbares Darstellungsprinzip für die Synthese von Verbindungen mit Adamantan-Struktur geht von bicyclischen Ringsystemen mit der Struktur des Bicyclo[1,3,3]-nonan aus, die in 3,7-Stellung geeignete reaktionsfähige Gruppen enthalten. Man fügt durch Kondensation das fehlende Ringatom ein, entsprechend dem allgemeinen Schema:

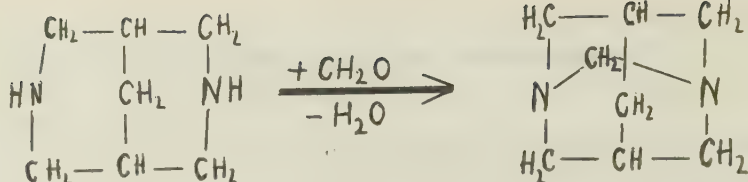


Nach diesem Prinzip wurde von O. Böttger (Lit.1) zum ersten Male das Ringsystem des Adamantans selbst erhalten. Als Ausgangsmaterial diente Bicyclo[1,3,3]-nonandion (2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester (Meerwein-Ester), dessen Dinatriumverbindung durch Kondensation mit Methylbromid in Adamantandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester übergeht.

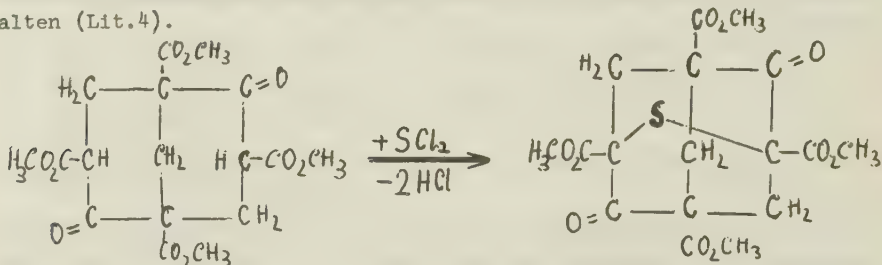


Später haben V.Prelog und R.Seiwerth (Lit.2) die gleiche Kondensation mit Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester durchgeführt.

Auch das Ringsystem des 1,3-Diaza-adamantans konnte nach dem gleichen Prinzip dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente Bispidin, das mit Formaldehyd unter Wasserabspaltung zum 1,3-Diaza-adamantan reagiert (Lit.3).



Auch das Ringsystem des 2-Thia-adamantans läßt sich auf die gleiche Art durch Kondensation von Meerwein-Ester mit Schwefeldichlorid erhalten (Lit.4).

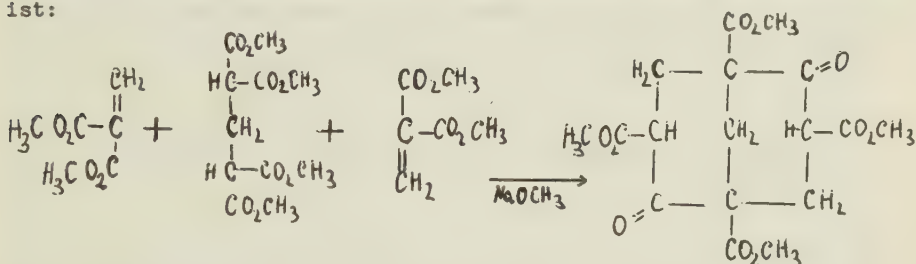


Die Schwierigkeiten bei der Realisierung dieses Darstellungsprinzips beruhen in erster Linie auf der schweren Zugänglichkeit der für den Ringschluß notwendigen bicyclischen Systeme. Es kommt hinzu, daß bei geeigneten bifunktionellen Verbindungen dieser Struktur im Hinblick auf die Stellung der Substituenten 3 Isomeren möglich sind, von denen nur eine den Ringschluß ermöglicht. Für die bisher durchgeführten Ringschlüsse spielten diese sterischen Probleme nur eine untergeordnete Rolle, da bei β -Ketocarbonsäureestern vom Typ des Meerwein-Esters infolge der leichten Enolisierung kein Auftreten von Isomeren zu erwarten ist. Auch beim Bispidin spielen diese sterischen Fragen keine Rolle.

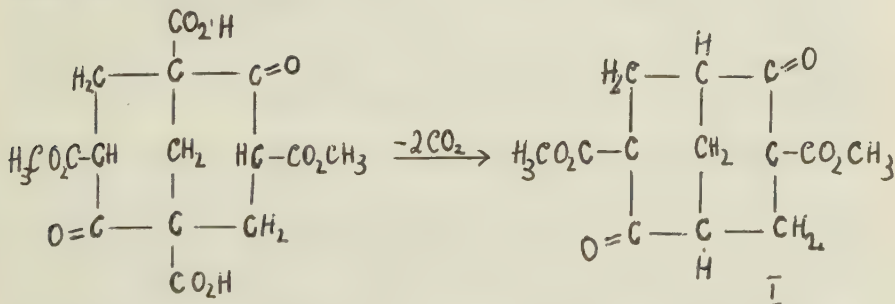
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, geeignete bifunktionelle Derivate des Bicyclo[1,3,3]-nonans zugänglich zu machen. Dabei wurde versucht, solche Verbindungen sowohl ausgehend von dem leicht zugänglichen Meerwein-Ester als auch durch Synthese aus offenkettigen Verbindungen herzustellen.

II. Darstellung von 3,7-disubstituierten Bicyclo [1,3,3] -nonan Derivaten ausgehend vom Meerwein-Ester.

In zwei ausführlichen Arbeiten beschreibt H. Meerwein (Lit.5,6) den Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester (Meerwein-Ester), welcher aus 1 Mol Propantetracarbonsäure (1,1,3,3,-)tetramethylester und 2 Mol Äthylendicarbonsäure(1,1)-dimethylester unter Abspaltung von 2 Mol Kohlensäureester gut zugänglich ist:



Die partielle Verseifung der an den tertiären C-Atomen stehenden Estergruppen zu der entsprechenden Säure ist ebenfalls von Meerwein mit befriedigender Ausbeute durchgeführt worden. Der nächste Schritt der Decarboxylierung zum Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester wird von ihm als Reagenzglasversuch ohne Temperaturkontrolle beschrieben.



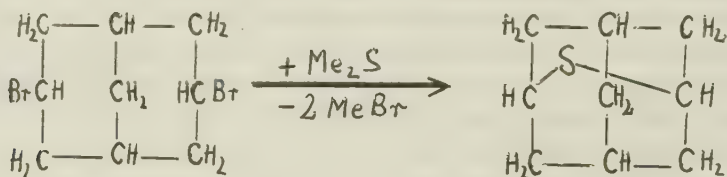
V.Prelog und R.Seiwerth (Lit.2) führen die Decarboxylierung in einem Ölbad konstanter Temperatur durch. Dabei setzen sie Mengen von 31 g in Portionen von 3-4 g um. Dieses Verfahren ist zur Darstellung größerer Mengen ungeeignet und führt zudem zu wechselnden und meist geringeren Ausbeuten.

Zahlreiche Versuche wurden durchgeführt, um ein Verfahren zur Herstellung größerer Mengen von Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester zu finden. Die Decarboxylierung in Nitrobenzol führte schließlich zu reproduzierbaren Ausbeuten von etwas über 60 % d. Th..

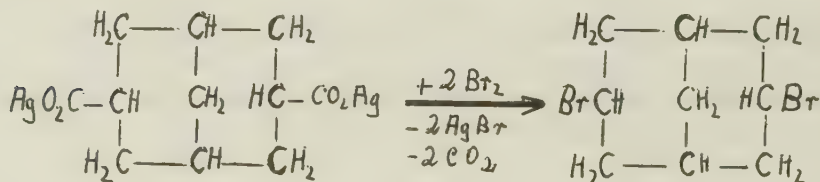
Der Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester gestattet es, durch geeignete Veränderung der funktionellen Gruppen zu in 3,7-Stellung substituierten, reaktionsfähigen Bicyclo [1,3,3] -nonan-Derivaten zu gelangen.

1) Herstellung und Silbersalz-Abbau von Bicyclo [1,3,3] -nonan-dicarbonsäure(3,7).

Von besonderem Interesse ist das 3,7-Dibrom-bicyclo [1,3,3] -nonan, das sich für den Umsatz mit Alkalisulfid zum 2-Thia-adamantan eignen würde:



Zur Darstellung des 3,7-Dibrom-bicyclo [1,3,3] -nonans käme der Silbersalz-Abbau nach H. u. Cl. Hunsdiecker infrage.



Für diese Reaktion wird das Silbersalz der Bicyclo [1,3,3] -nonan-dicarbonsäure(3,7) benötigt.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säure bzw. des Esters steht der Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester zur Verfügung.

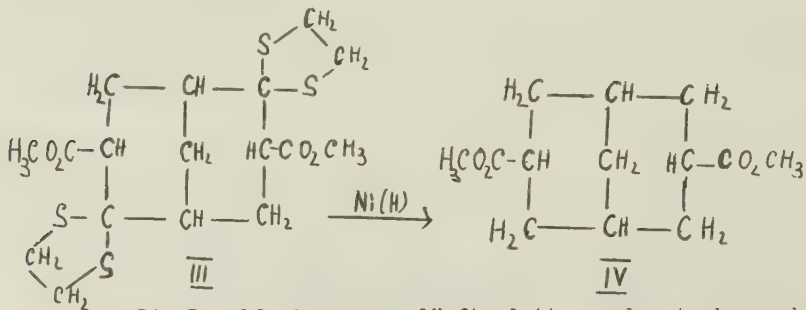
Es ist zu erwarten, daß für die Herstellung des Bicyclo [1,3,3] -nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters aus dem Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester notwendige Reduktion der beiden Carbonylgruppen weder nach Clemmensen noch nach Wolff-Kishner realisierbar ist. Bessere Aussichten für diese Reduktion schien die Überführung der Carbonylgruppen in OH-Gruppen zu bieten. Die Eliminierung der OH-Gruppen aus diesem Ester könnte prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Es besteht einmal die Möglichkeit der Wasserabspaltung unter Bildung des doppelt ungesättigten Esters und anschließende katalytische Hydrierung. Andererseits würde auch der Austausch der OH-Gruppen gegen Halogen und dessen anschließender Austausch gegen Wasserstoff ein weiterer Weg zur genannten Säure sein.

Unter Normaldruck mit Raney-Nickel als Katalysator wurde bei den Hydrierungsversuchen am Bicyclo [1,3,3] -nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester in keinem Falle eine Wasserstoff-Aufnahme beobachtet. Die Hydrierung unter extremen Bedingungen (165 - 170°), (100 atü H₂) ergab zu ca. 15 % eine kristallisierte Verbindung, die in Analysenwerten und Eigenschaften zeigte, daß es sich um die gesuchte Dihydroxy-Verbindung handelt. Aus der Mutterlauge gelang es, einen Teil nicht umgesetzten Esters zurückzugewinnen, während die Hauptmenge als sirupöse Masse erhalten wurde, aus welcher keine einheitliche Verbindung abzutrennen war.

Bei der Aufhydrierung des Ketoesters I ist damit zu rechnen, daß der Dihydroxy-Ester II als Gemisch der möglichen Isomeren auftritt. Wegen dieser Schwierigkeit wurde versucht, durch eine Reduktion mit Kalium- und Natriumborhydrid günstigere Ergebnisse zu erhalten. Es konnte aber in diesen Fällen überhaupt keine Reduktion erreicht werden, der Ester I wurde unverändert zurückgewonnen. Ganz analoge Resultate wurden auch beim Meerwein-Ester selbst erhalten.

Ein Versuch, den Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester mit Phosphorpentachlorid in den doppelt ungesättigten Halogenester zu überführen, blieb ebenfalls ergebnislos.

In befriedigenden Ausbeuten gelang die Darstellung des Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters über das Dithioketal des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters. Die Bildung des Dithioketals erfolgt erst bei 70° und einem größeren Überschuß an wasserfreiem Zinkchlorid. Der Meerwein-Ester blieb unter den Bedingungen der Thioketalisierung von I unverändert.



Die Desulfurierung verläuft glatt, verlangt aber erhebliche Mengen an hochaktivem Raney-Nickel (50 g für 1 g des Esters IV), so daß es schwierig ist, auf diesem Wege größere Mengen dieses Esters IV zu erhalten. Da es sich bei dem erhaltenen Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester um eine einheitliche Verbindung handelt, kann auf diesem Wege nur eins der drei möglichen Isomeren entstanden sein.

Die aus dem Ester I in Form ihres Natriumsalzes erhaltene Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7) wurde dem Silbersalz-Abbau nach H.u. Cl. Hunsdiecker (Lit.7) unterworfen. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden. Das ölige Produkt war nicht zur Kristallisation zu bringen. Beim Versuch der Destillation im Hochvakuum trat Zersetzung ein. Es muß offenbleiben, ob bei dieser Reaktion evtl. ein Isomerengemisch entstanden ist oder ob infolge der besonderen sterischen Verhältnisse ein anormaler Ablauf der Hunsdiecker-Reaktion erfolgt, wie er auch sonst bei bestimmten Dicarbonsäuren beobachtet wird. (Lit.8).

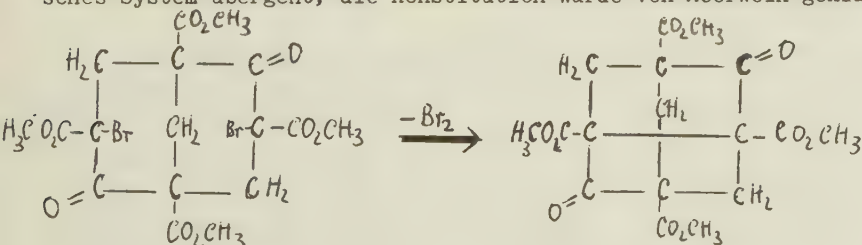
O. Böttger (Lit.1) beschreibt einen leicht verlaufenden Ringschluß, durch Dieckmann-Kondensation an dem Bicyclo[1,3,3]-nonanon (9)-pentacarbonsäure(1,3,3,5,7)-pentamethylester zu Adamantandion-(4,8)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester. Die große Leichtigkeit, mit der der Ringschluß in diesem Falle erfolgt, legt es nahe, den in dieser Arbeit erhaltenen Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester ebenfalls der Dieckmann-Kondensation zu unterwerfen.

Die Ester-Kondensation ergab unter verschiedenen Bedingungen in keinem Falle ein einheitliches Reaktionsprodukt. Das Mißlingen dieser Ringschlußreaktion könnte durch die ungünstige Stellung der Estergruppen am Ringsystem bedingt sein.

2) Herstellung von 3,7-Dihalogen-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6).

Nachdem die Herstellung von 3,7-Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonan über die entsprechende Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7) nicht realisiert werden konnte, sollte versucht werden, entsprechende Di-halogenketone vom Typ 3,7-Dihalogen-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) herzustellen, um deren Eigenschaften und insbesondere Fähigkeit zu Ringschlußreaktionen zu untersuchen.

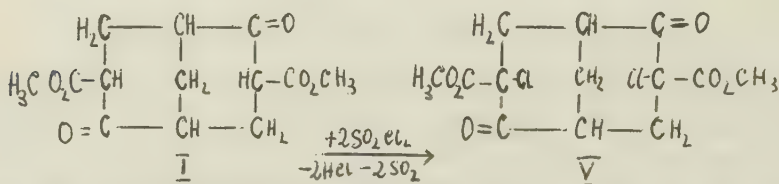
Im Meerwein-Ester ist der Wasserstoff in den 3,7-Stellungen leicht durch Brom zu ersetzen (Lit.6). Man läßt zur Suspension des Natriumsalzes Bromlösung zulaufen und erhält ein Produkt, das bereits beim Erhitzen elementares Brom abspaltet und in ein tricyclisches System übergeht; die Konstitution wurde von Meerwein geklärt.



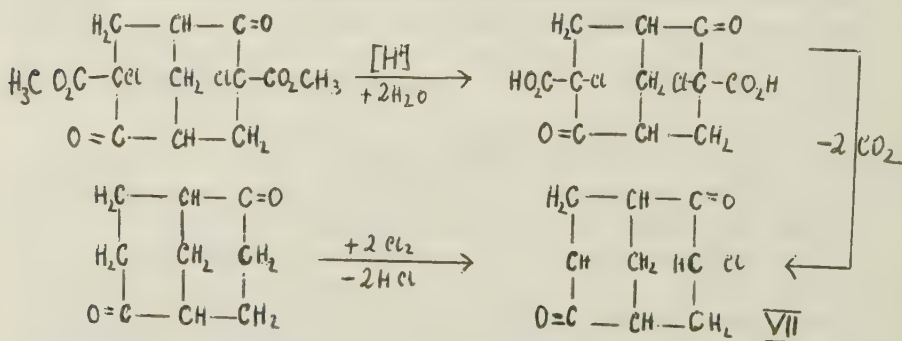
Zur Gewinnung von definiertem 3,7-Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) wurde versucht, den Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester direkt zu bromieren. Es zeigte sich aber, daß nur ein Teil der eingesetzten, berechneten Brommenge verbraucht und ein Produkt erhalten wurde, das an der Luft elementares Brom abspaltete. Nach einmaligem Umkristallisieren wurde ein halogen-freies

Material erhalten, das keine Enol-Reaktion zeigte. Der Reaktionsverlauf war der oben beim Meerwein-Ester selbst beschriebene unter Bildung des Tricyclo[1,3³,3⁷,0]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters.

Während die direkte Bromierung des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester zum tricyclischen System führt, gelingt die Chlorierung gut. Bei der direkten Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich in mäßiger Ausbeute die Dichlor-Verbindung. In 30 % Ausbeute läßt sich der 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester mittels Sulfurylchlorid gewinnen:



Bei der Verseifung des Halogenesters V in kochendem Eisessig-Salzsäure-Gemisch decarboxyliert die freie Säure und bildet das 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) VI. Durch direktes Chlorieren von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff wird ebenfalls ein Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) erhalten, das mit dem oben beschriebenen in Schmp. und IR-Spektrum identisch ist.



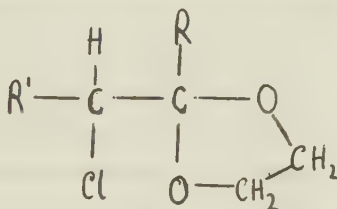
Durch Bromieren des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) wurde ebenfalls ein Dibromketon erhalten. Auch in diesem Falle dürfte man auf Grund des Ergebnisses der Chlorierung annehmen, daß es sich hierbei um das 3,7-Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) handelt.

Es wurde ausgehend von diesen beiden Dihalogenketonen durch Kondensation mit Alkalisulfid ein Ringschluß zum 2-Thia-adamantan-dion(4,8) versucht. In beiden Fällen konnte keine einheitliche Verbindung erhalten werden. Die Eigenschaften des Materials lassen darauf schließen, daß hier anstelle des erwarteten Ringschlusses eine Polykondensation stattgefunden hat. Vielleicht weisen die Halogenatome am Ring nicht die für den Ringschluß notwendige Stellung auf.

Da Jodaceton durch direkten Umsatz von Chloraceton mit Kaliumjodid (Lit. 9) dargestellt werden kann, wurde versucht, auf diese Art auch das 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) zu erhalten.

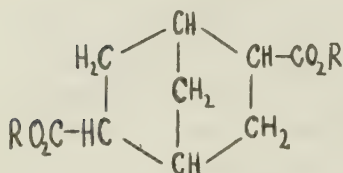
Die Umsetzung führte aber nicht zum Ziel sondern ergab nur dunkle, schmierige Massen. Um die störende Ketonengruppe zu maskieren, wurde diese mit Äthylenglykol in das cyclische Ketal überführt, wobei das gebildete Wasser azeotrop mit Benzol abdestilliert wurde (Lit.10). Die Ketalisierung gelang nur mit mäßiger Ausbeute und führte zu einem Produkt mit großem Schmelzpunkts-Intervall. Wahrscheinlich ist hier ein Isomeres als Nebenprodukt aufgetreten; der Versuch der Trennung durch fraktionierte Kristallisation war ohne Erfolg. Zwei Proben von 35 ° Schmelzpunktsdifferenz ergaben nahezu die gleichen C-H-Werte und fast gleiche IR-Spektren. Durch die Ketalisierung geht die Reaktionsfähigkeit des Chlors weitgehend verloren. Es befindet sich in einer Art von Neopentyl-Stellung.

Selbst bei 100° konnte keine Umsetzung mit Natriumjodid zum entsprechenden Ketal des 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) erreicht werden. Das Ausgangsmaterial wurde ebenfalls beim Versuch der cyclisierenden Umsetzung mit Kaliumsulfid zurück- erhalten.

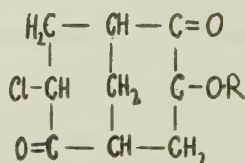
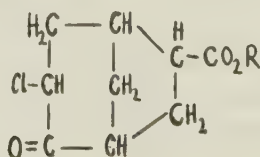


3) Umsetzung des 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Alkoholat.

Beim Behandeln von α -Halogenketonen mit Alkali tritt die Faworsky-Umlagerung ein (Lit. 11), die bei cyclischen Halogenketonen unter Ringverengung zu den entsprechenden Säuren bzw. bei Anwendung von Alkoholat zu den entsprechenden Estern führt. Im vorliegenden Falle hätte der Bicyclo[1,2,2]-heptan-dicarbonsäure(2,4)-diester entstehen können.



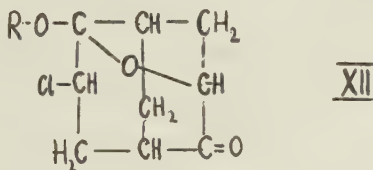
Es wurden aber nach Umsetzung mit Natriummethylat bzw. Natriumäthylat zwei Verbindungen gefunden, die noch Chlor enthielten und deren Analysenwerte gut auf folgende beiden Formeln passen:



Bemerkenswert ist:

1. Beim Behandeln mit Natriummethylat und Natriumäthylat entstehen zwei unterschiedliche Verbindungen. Es muß also der Alkylrest in das Molekül eintreten.
2. Gegenüber wäßrigem Alkali erweisen sich die Verbindungen stabil, während beim Erhitzen mit Säuren vollständige Verharzung eintritt.
3. Durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurde ein Mono-2,4-dinitro-phenylhydrazon erhalten, dessen IR-Spektrum keine Carbonylbande mehr aufweist, obgleich im Ausgangsmaterial selbst diese deutlich vorhanden ist.

Diese Befunde sind mit den beiden oben erwähnten Formeln nicht in Einklang zu bringen. Außerdem erklären beide Formeln nicht die Stabilität des zweiten Halogens gegenüber Alkali. Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf könnte in einer transannularen Reaktion gesehen werden, die zu einem cyclischen Halogenketal folgender Formel führt:

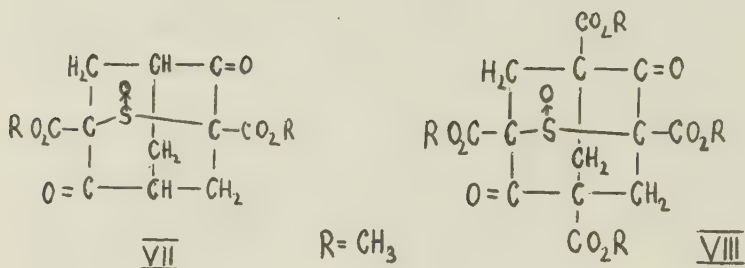


Die Bildung dieses Ketals erklärt einerseits die Reaktionsträgheit des zweiten Halogens und das Auftreten eines Mono-2,4-dinitro-phenylhydrazons. Außerdem könnte auf diese Weise die Empfindlichkeit beim Kochen mit Mineralsäuren erklärt werden.

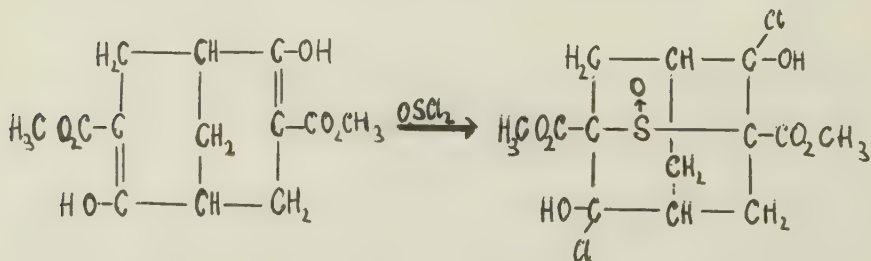
III. Über das Verhalten des "Meerwein-Esters" und des Bicyclo-[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters gegenüber Thionylchlorid.

Bereits vor der Jahrhundertwende sind Acetessigester und Acetylacetone (Lit.12) mit Schwefeldichlorid umgesetzt worden zu den entsprechenden Thioäthern, in denen zwei β -Dicarbonyl-Moleküle über eine Thioäther-Gruppe verbunden sind. Von dieser Beobachtung ausgehend gelang es W.O.Neumann (Lit.13), den 2-Thia-adamantan-dion(4,8)-tricarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl der Meerwein-Ester als auch Bicyclo-[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester mit Thionylchlorid behandelt. Dabei wurden in beiden Fällen in hoher Ausbeute unter HCl-Abspaltung gut kristallisierende Verbindungen erhalten, deren Analysenwerte zeigen, daß zwei Wasserstoffatome durch den SO-Rest ersetzt sind. Dieser Befund läßt sich nur so deuten, daß hier ähnlich wie bei der Einwirkung von Schwefeldichlorid eine Cyclisierung zum Ringsystem des 2-Thia-adamantans stattgefunden hat.

Es haben sich hierbei die beiden folgenden Substanzen gebildet:



Eine Erklärung für den Reaktionsverlauf dürfte in der Addition des Thionylchlorids an die Doppelbindungen der Enolformen des Bicyclo-[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters und des Meerwein-Esters zu suchen sein.



Eine gewisse Parallele zu dieser Reaktion findet sich in der Addition von Arylsulfinsäurechloriden an olefinische Systeme. So erhält man z.B. durch Einwirkenlassen von p-Toluolsulfinsäurechlorid auf Styrol das β -Chlor- β -phenyläthyl-4-p-tolyl-sulfoxyd (Lit.14). Außerdem dürfte auch der gleiche Reaktionsverlauf mit Schwefeldichlorid zum entsprechenden 2-Thia-adamantan-Derivat seine Parallele in der Addition von SCl_2 an Olefine finden, die z.B. im Falle des Aethylens (Lit.15) zum β, β' -Dichlor-diäthylsulfid (Lost) führt.

Zahlreiche Versuche zur Verseifung dieses Sulfoxydesters VII mit Säure und Alkali unter den verschiedensten Bedingungen führten immer zur Abspaltung von Schwefeldioxyd.

Dabei zeigen diese Ester die gleiche Instabilität wie sie früher bereits bei dem entsprechenden 2-Thia-adamantan-dion(4,8)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester beobachtet wurde (Lit.13).

Da bei dem genannten Thia-adamantan-Derivat zahlreiche Versuche zur oxydativen Überführung des Sulfid-Schwefels in die Sulfon-Gruppe immer zur Zerstörung des Moleküls geführt hatten, wurde auf solche Oxydationsversuche bei den Thia-adamantan-Estern VII, VIII verzichtet.

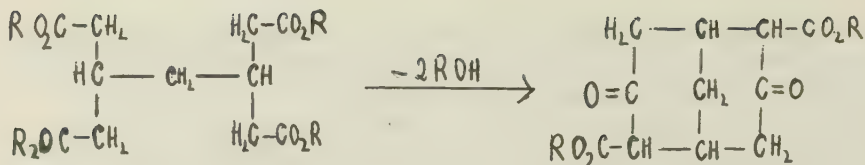
Eine Möglichkeit zur Stabilisierung des Moleküls schien in der Lithiumalanat-Reduktion gegeben. Es wurden deshalb Reduktionsversuche mit LiAlH_4 durchgeführt. Es gelang nicht, ein definiertes Reaktionsprodukt abzutrennen. Wahrscheinlich ist auch in diesem Fall eine Ringöffnung erfolgt.

IV. Versuche zur Herstellung bicyclischer Ringsysteme aus offenkettigen Verbindungen.

1) Weitere Untersuchungen galten der direkten Synthese von 3,7-disubstituierten Bicyclo[1,3,3]-nonan-Derivaten aus offenkettigen Verbindungen.

Wie bereits erwähnt, kann man, ausgehend von Meerwein-Ester, durch partielle Verseifung und decarboxylierung zum Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester gelangen. Der gleiche Ester ist aber auch aus offenkettigen Verbindungen zugänglich. W.O.Neumann (Lit.4, 13) konnte den Ester durch Dieckmann-Kondensation aus Heptantetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetraester erhalten.

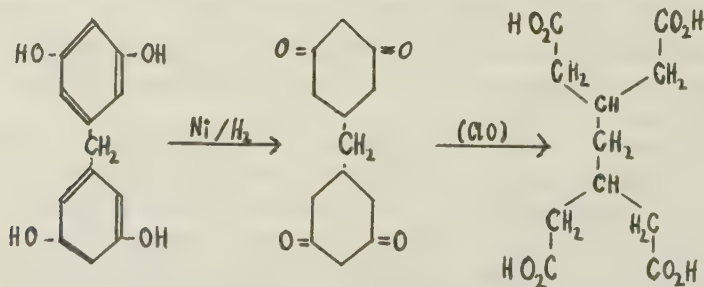
Es war zu erwarten, daß bei Verwendung eines Isomeren, Propan-tetraessigsäure(1,1,3,3)-tetraester die gleiche Reaktion eintritt und der Bicyclo[1,3,3]-nonandion(3,7)-dicarbonsäure(2,6)-diester erhalten wird:



Da dieser Ester die beiden Carbonylgruppen in der gewünschten 3,7-Stellung enthält, müßte er ein günstiges Ausgangsmaterial für 3,7-disubstituierte Bicyclo[1,3,3]-nonan-Derivate sein. Die Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) bzw. ihre Ester sind bis heute noch nicht beschrieben worden. Es wurde deshalb auf verschiedenen Wegen versucht, eine Synthese für diese Säure zu finden.

- a) Versuche zur Herstellung von Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) ausgehend von Benzophenon und p,p'-Dimethyl-benzophenon.

Für die Synthese der gesuchten Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) wäre das 3,5,3'5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan geeignet. Durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel/Wasserstoff sollte das 5,5'-Methylen-biscyclohexandion(1,3) entstehen, das durch oxydative Ringöffnung mit Hypochlorit in die gewünschte Säure überführt werden könnte.

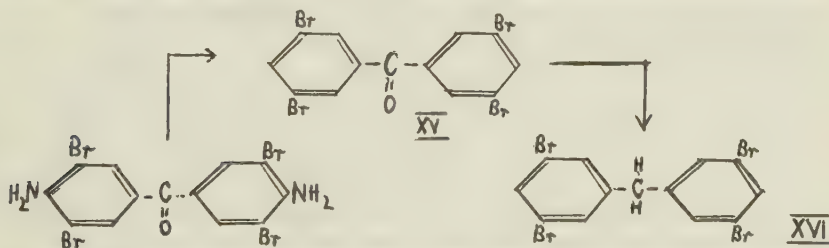


Da ausgehend vom Diphenylmethan die Einführung von Substituenten in die meta-Stellungen nicht möglich ist, wurde versucht, als Ausgangsmaterial Benzophenon zu verwenden. Dabei interessierte in erster Linie die Frage, ob es möglich ist, in das Molekül des Benzophenons vier Sulfonsäurereste einzuführen. Eine anschließende Reduktion der Carbonylgruppe und Alkalischesmelze würde das gesuchte Tetrahydroxy-diphenylmethan zugänglich machen.

In einer Versuchsreihe wurde nach Bedingungen gesucht, unter denen eine Tetrasulfurierung des Benzophenons möglich ist. Bereits 1898 ist von Lapworth (Lit.17) die Disulfonsäure beschrieben worden, welche unter den relativ milden Bedingungen von 90°/ 15 proz. Oleum erhalten wurde. In der folgenden Zeit ist keine weitere Sulfurierung des Benzophenons angeführt, dagegen läßt sich die Benzoesäure in die 3,5-Disulfonsäure überführen. Trotz vieler Versuche unter schärfsten Bedingungen läßt sich beim Benzophenon lediglich eine Trisulfurierung erreichen. Das p,p'-Dimethylbenzophenon erwies sich für die Sulfurierung bei schärfsten Bedingungen als ungeeignet, da es viel leichter als das Benzophenon oxydativ zerstört wird. Beim p,p'-Dimethylbenzophenon gelang es aber in bester Ausbeute in Schwefelsäure mit Natriumnitrat eine Tetranitrierung zu erreichen; doch führt von diesem Produkt kein Weg zur gesuchten Tetrahydroxy-Verbindung.

Da keine Möglichkeit besteht, auf dem angegebenen Wege zum 3,5,3',5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan zu gelangen, wurde eine Darstellung, ausgehend vom bislang unbekannten 3,5,3',5'-Tetrabrom-diphenylmethan versucht.

Das bekannte 4,4'-Diamino-3,5,3',5'-tetrabrom-benzophenon (Lit.18) wurde erstmalig in guter Ausbeute desaminiert und anschließend nach Clemmensen und auch Wolff-Kishner die Ketogruppe reduziert.

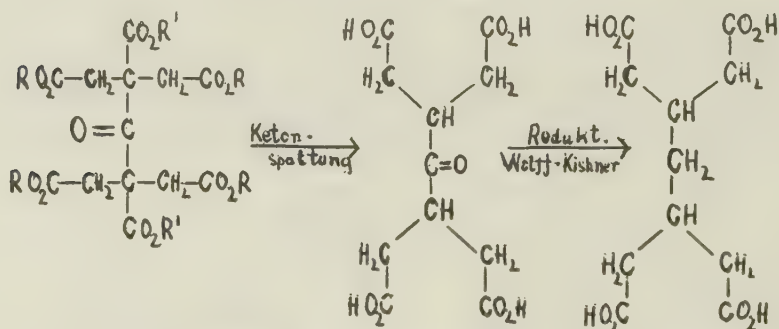


Ein direkter Austausch der Bromatome gegen OH-Gruppen ist bei diesem 3,5,3',5'-Tetrabrom-diphenylmethan wenig aussichtsreich. Dagegen konnte erwartet werden, daß ein solcher Austausch sehr glatt zu erreichen ist, wenn sich in den beiden para-Stellungen Carboxylgruppen befinden. Das Halogen bei o-Halogen-carbonsäuren läßt sich glatt alkalisch verseifen, wenn man mit Kupfersalzen katalysiert (Lit.19). Die auf diesem Wege zugängliche Tetrahydroxy-dicarbonsäure würde leicht durch Decarboxylierung in das 3,5,3',5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan übergehen.

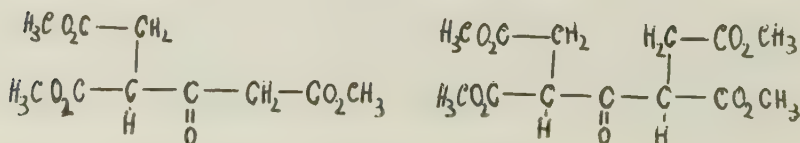
Der Versuch, 3,5,3'5'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-benzophenon durch direkte Bromierung von 4,4'-Dimethylbenzophenon zu erhalten, verlief ergebnislos. Aus dem Reaktionsgemisch konnte lediglich Dibrom-dimethyl-benzophenon isoliert werden. Auch bei starker Variation der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, ein höher bromiertes Dimethyl-benzophenon zu erhalten.

- b) Versuche zur Darstellung von Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) durch geeignete Tetraalkylierung von Aceton-dicarbonsäureester.

Ein weiterer Weg zur Herstellung von Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) schien ausgehend vom Aceton-dicarbonsäureester gegeben, wenn es gelingen würde, diesen einer Tetraalkylierung mit Bromessigester zu unterwerfen. Die Ketonspaltung und anschließende Wolff-Kishner-Reduktion müßte zur gewünschten Säure führen.

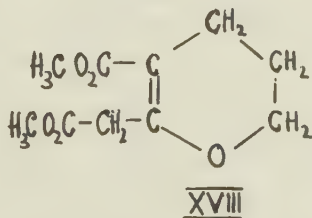
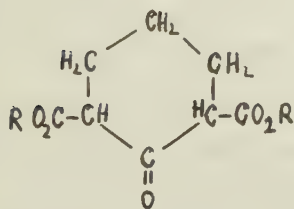


Über die Alkylierung von Aceton-dicarbonsäureester mit Bromessigester berichtet W. Mayer (Lit.20), daß bei der Darstellung von n-Butanon-tricarbonsäure-trimethylester neben 33 % des gewünschten Produktes auch 25 % n-Pentanon(2)-tetracarbonsäure-tetramethylester entstanden waren.



Bei einem Ansatz, der auf eine zweifache Alkylierung des Aceton-dicarbonsäureesters abzielte, wurden etwa 26 bzw. 27 % des di- bzw. trialkylierten Esters gefunden. Die C-H-Werte der Substitutionsprodukte sind so wenig verschieden, daß eine C-H-Analyse keinen Aufschluß über den Grad der Alkylierung gibt. Eine Zuordnung der einzelnen Fraktionen der Destillation konnte dadurch erreicht werden, daß die Fraktion, die den Pentanon(3)-tetracarbonsäureester darstellen sollte, durch Verseifen mit gleichzeitiger Decarboxylierung in Hydrochelidonsäure analog W.Mayer (Lit.20) überführt wurde. Ein Vergleich mit dem von W. Mayer beschriebenen Pentanon(3)-tetracarbonsäureester war nicht möglich, da dort der Tetramethylester vorlag, während im vorliegenden Fall der Aceton-dicarbonsäure-diäthylester mit Bromessigsäure-methylester umgesetzt worden war. Der erhaltene Pentanon(3)-tetracarbonsäureester wurde in tert. Butanol der weiteren Alkylierung unterzogen; es konnte aber nur in sehr mäßiger Ausbeute eine Fraktion erhalten werden, die dem Siedepunkt nach Aceton-dicarbonsäure(1,3)-tetraessigsäure (1,1,3,3)-hexaester ist. Da aber nur ein wegen der zahlreichen weiteren Schritte in guter Ausbeute erhältlicher Aceton-dicarbonsäure(1,3)-tetraessigsäure (1,1,3,3)-hexaester von Interesse ist, wurde auf weitere Umsetzungen mit dem erhaltenen Produkt verzichtet.

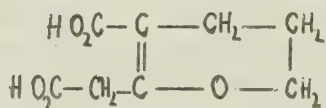
Um die Frage zu prüfen, ob vom Aceton-dicarbonsäureester durch Ringschluß mittels eines Dihalogenids vom Typ $\text{XCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{X}$ ein Weg in die Bicyclo[1,3,3]-nonan-Reihe führt, wurde als Modell die Umsetzung von 1,3-Dijod-propan mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester herangezogen. Prinzipiell ist auch hier die Bildung eines cyclischen Enoläthers unter Ausbildung der Dihydropyran-Struktur denkbar.



Der Cyclohexanon-dicarbonsäure(2,6)-diäthylester ist bereits auf anderem Wege hergestellt worden (Lit.21). Er kommt in einer flüs-

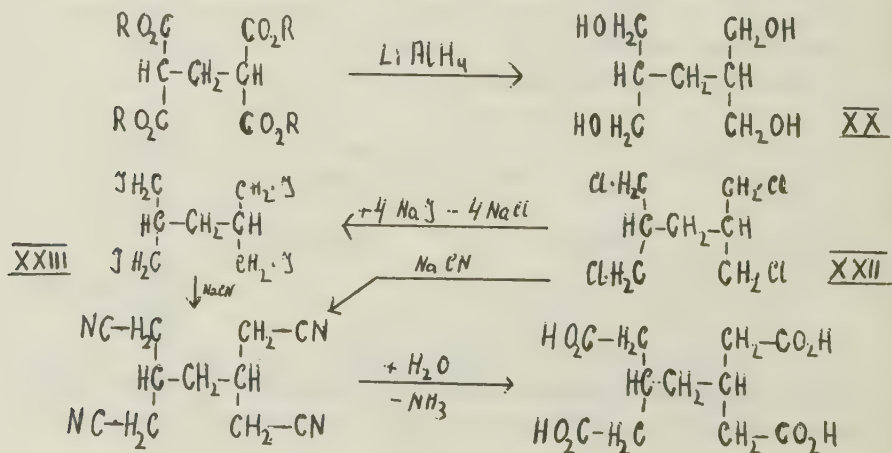
sigen Enolform und einer festen Ketoform (Schmp. 87,5 - 88,0°) vor. Die Enolform gibt sofort, die Ketoform langsam Violettfärbung mit Eisen(III)chlorid. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr entsteht Cyclohexanon. Bei dem aus der Umsetzung erhaltenen Produkt konnte weder mit Eisen(III)chlorid in Methanol eine sofortige Enol-Reaktion, noch bei wochenlangem Stehen eine Kristallabscheidung beobachtet werden. Durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr konnte kein Cyclohexanon erhalten werden. Auch der beschriebene 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol-carbonsäure(7)-äthylester konnte nicht erhalten werden.

Dagegen wurde durch Verseifung mit Natriumhydroxyd in Methanol die 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6) gebildet.



- c) Versuch zur Darstellung von Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) ausgehend vom Propan-tetracarbonsäure (1,1,3,3)-tetraäthylester.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der gesuchten Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) schien in der durch das Formelschema angegebenen Reaktionsfolge zu liegen:



Der erste Schritt, die Reduktion des Propan-tetracarbonsäure (1,1,3,3)-tetraäthylesters, erschien anfangs wenig Erfolg versprechend, da es sich bei dieser Verbindung um einen relativ instabilen Ester handelt. Wider Erwarten konnte die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran in befriedigender Ausbeute (71 % d.Th.) erreicht werden. Schwierigkeiten machte anfänglich nur die Isolierung des kristallisierten Tetrols, da es nur durch langdauernde Extraktion aus den Hydroxyden mit Tetrahydrofuran abgetrennt werden konnte.

Der nächste Schritt der Reaktionsfolge, der Austausch der OH-Gruppen gegen Chlor, konnte mit vorzüglicher Ausbeute unter Verwendung von Thionylchlorid/Pyridin ausgeführt werden. Auch die entsprechende Tetrajod-Verbindung ließ sich ohne Schwierigkeiten aus der Chlor-Verbindung mit Natriumjodid erhalten.

Wesentlich schlechter waren die Ausbeuten bei der Herstellung des Tetratoluolsulfonsäureesters des 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5). Große Schwierigkeiten ergaben sich bei dem Versuch der Nitril-Synthese. Es wurden zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen sowohl mit der Chlor-Verbindung als auch mit der Jod-Verbindung ausgeführt (Lit.22), doch es gelang in keinem Fall, ein einheitliches Reaktionsprodukt der geforderten Zusammensetzung zu erhalten. Der Grund für den uneinheitlichen Verlauf der Nitril-Synthese könnte z.Tl. in der Möglichkeit der Carbonium-Umlagerung dieses Systems begründet sein.

Versuche zur cyclischen Ätherbildung des 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5), die zum 3,7-Dioxa-bicyclo[1,3,3]-nonan hätten führen müssen, blieben erstaunlicherweise ebenfalls ohne Erfolg. Auch hier wäre eine mögliche Erklärung in der Carbonium-Umlagerung zu suchen.

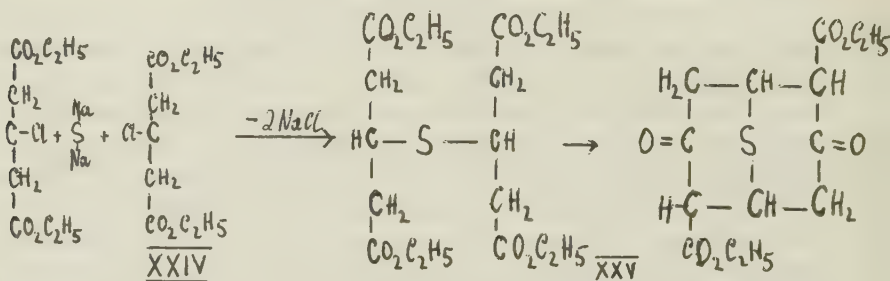
Ebenfalls ohne Erfolg verlief die Kondensation der Tetrajod-Verbindung mit Kaliumsulfid, die anstelle des erwarteten 3,7-Dithia-bicyclo[1,3,3]-nonans zu Polykondensaten führte.

2) Darstellung von β , β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester und Versuch der Dieckmann-Kondensation.

Nachdem die Herstellung der Propan-tetraessigsäure (1,1,3,3) auf dem geschilderten Weg nicht erreicht werden konnte, erschien es von Inter-

esse, einmal einen Tetracarbonsäureester der gleichen Struktur, bei dem die beiden Glutarsäurereste durch ein Heteroatom verknüpft sind, auf seine Eignung zu dem geplanten Ringschluß zu untersuchen. Ein Ester, der diese Voraussetzung erfüllt, ist der β, β' -Thio-diglutarsäureester, der bislang noch nicht beschrieben wurde.

Die Darstellung des β, β' -Thio-diglutarsäureesters konnte glatt auf dem Wege der Umsetzung des β -Chlor-glutarsäureesters mit Natriumsulfid in wasserfreiem Alkohol erreicht werden. Der verwendete β -Chlor-glutarsäure-diäthylester ist bereits beschrieben (Lit.16) und wurde durch Umsetzung des Hydroxy-glutarsäureesters mit Phosphorpentachlorid erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Umsetzung mit Thionylchlorid/Pyridin in Chloroform in 75 - 82 % Ausbeute erzielt.



Es wurde nun versucht, durch Dieckmann-Kondensation dieses Thioesters XXV zum Thia-bicyclo [1,3,3] -nonan-System zu gelangen.

Ein analoger Ringschluß war bereits von W.O. Neumann (Lit.13) bei dem isomeren α, α' -Thio-diglutarsäureester erreicht worden. Die Ausbeuten bei dieser Kondensation lagen allerdings nur bei 14 %. Die Aussichten für den beabsichtigten Ringschluß waren daher nicht allzu gut. Die unter Beachtung der von W.O. Neumann in Reihenversuchen ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen ausgeführten Dieckmann-Kondensationen ergaben in keinem Fall ein einheitliches Reaktionsprodukt. Das bei der Aufarbeitung dieser Reaktionsansätze beobachtete Auftreten von Schwefelwasserstoff zeigt, daß hier anstelle der erwarteten Ester-Kondensation auch eine Eliminierung des Schwefels stattgefunden hat. In der Literatur befinden sich zwar Beispiele für Dieckmann-Kondensationen von β, β' -Thio-dipropionsäureestern und von in α -Stellung zum Schwefel substituierten β, β' -Thio-dipropionsäureestern, doch sind die beobachteten Ausbeuten wenig befriedigend (Lit.23).

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure (3,7)-dimethylester. (I)

In einen 1 l Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Steigrohr und einem in einem Korkstopfen sitzenden, tief in den Kolben ragenden Thermometer versehen ist, werden 70 g scharf getrockneter Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-dimethylester(3,5) gegeben und mit trockenem, dest. Nitrobenzol (600 ccm) von 80° übergossen. Unter Rühren wird mit einer Pilzhaut erwärmt (höchste Heizstufe). Bei 170° beginnt die Decarboxylierung, die an einer an das Steigrohr angeschlossenen Waschflasche, die mit Nitrobenzol beschickt wird, beobachtet werden kann. Man heizt weiter, bis 190° erreicht sind. Die Reaktion dauert, vom Erreichen von 180° ab gerechnet, 15 Minuten. Die Pilzhaut wird dann ungeachtet einer weiteren geringfügigen Gasentwicklung entfernt. Nach Absinken der Temperatur auf 150° wird der Kolben mit warmem Wasser gekühlt. Die 80° warme Lösung wird durch eine große Büchnernutsche gesaugt und bei 1 Torr das Nitrobenzol abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ccm Methanol angerieben und ist meist zur Weiterverarbeitung rein genug. Ausbeute: 33 - 37 g, entspr. 59 - 66 % d. Th. Der Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester kann auch aus der Hülse mit Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 138 - 140°.

2. Versuche zur Reduktion der Carbonylgruppen im Meerwein-Ester.

a) mit Wasserstoff/Raney-Nickel bei Normaldruck

Es wurden jeweils 2,8 bzw. 2,0 g Meerwein-Ester in Essigester, Dioxan, Äthanol mit Raney-Nickel unter Zusatz katalytischer Mengen Diäthylamin 4 - 5 Stunden auf der Schüttelmaschine mit Wasserstoff unter einem Überdruck von 50 - 70 ccm Wassersäule behandelt. In keinem Falle erfolgte ein merklicher Wasserstoff-

Verbrauch. In einem vierten Versuch wurde 1,0 g Meerwein-Ester in Wasser durch Zusatz von 2 ccm Diäthylamin gelöst; auch in diesem Falle konnte nach 5 Stunden keinerlei Wasserstoff-Aufnahme beobachtet werden.

b) mit Wasserstoff/Raney-Nickel im Autoklaven

In einem Magnetrühr-Autoklaven (Inhalt 1 l) wurden 76,8 g Meerwein-Ester (0,2 Mol), in 500 ccm dest. Methanol gelöst, unter Zusatz von 80 g Raney-Nickel 4 1/2 Stunden bei 120 - 130° mit 180 atü Wasserstoff behandelt. Ein merklicher Verbrauch an Wasserstoff war auch hier im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu beobachten. Nach Abfiltrieren des Raney-Nickels wurde die erhaltene rötliche Lösung eingedampft, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Es hinterblieb eine sirupartige Masse (78 g), welche positive Enolreaktion zeigte, sich in verd. Natronlauge löste und sich teilweise mit CO₂ wieder fällen ließ.-

Nicht löslich in Äther; löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; scheidet sich aus Methanol z.Tl. kristallin ab.

Schmp. 144 - 153° (Meerwein-Ester).

Der Versuch wurde in der Abänderung wiederholt, daß die Temperatur auf 160 - 165° gesteigert wurde. Wasserstoff-Verbrauch ca. 45 Atmosphären-Druckabfall nach dem Erkalten. Die Aufarbeitung ergab lediglich 56 g einer sirupösen Masse, die positive Enolreaktion zeigte und auch nicht teilweise zur Kristallisation zu bringen war.

c) Reduktionsversuch mit NaBH₄

In 150 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde 1,0 g Natriumborhydrid suspendiert und unter Rühren und Kochen am Rückflußkühler 17 g Meerwein-Ester zugefügt. Nach 2 1/2 stdg. Kochen ergab die Aufarbeitung 5,0 g Meerwein-Ester (Schmp. 159 - 161°) und nicht zur Kristallisation zu bringendes, undefinierbares Material. Wegen der Erfahrungen mit dem Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester wurde hier auf Versuche bei tieferer Temperatur und Alkohol als Lösungsmittel verzichtet.

3. Versuche der katalytischen Reduktion von Bicyclo[1,3,3]-nonandion (2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (I).

0,95 g Ester I wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 10 g Raney-Nickel unter Zusatz von 10 Tropfen Piperidin auf der Schüttelmaschine 7 Stunden bei Normaldruck geschüttelt. Berechnet: 160 ccm Wasserstoff. Es wurden jedoch lediglich 30 ccm innerhalb der ersten 10 Minuten aufgenommen.

5,2 g reinster Ester I (Schmp. 138 - 140°) wurden in 200 ccm Äthanol gelöst und unter Zusatz von 10 Tropfen Piperidin gerade unterhalb des Siedepunktes mit 5 g platinisiertem Raney-Nickel 6 Stunden in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Berechnet: 830 ccm H₂. Es wurden nur 30 - 40 ccm verbraucht.

4. Druckhydrierung des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylesters (I).

In einem 1 Liter fassenden Magnetrühr-Autoklav wurden 20 g Ester I, 450 ccm Methanol und 30 g mit Methanol gewaschenes Raney-Nickel eingefüllt. Nach Aufpressen von 100 atü Wasserstoff wurde 5 Stunden auf 165 - 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Raney-Nickel abfiltriert, das Lösungsmittel weitgehend durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Äther versetzt im Kühlschrank stengelassen. Nach 2 Tagen hatten sich 3,0 g Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. des Rohproduktes 126 - 136°.

Es ließ sich umkristallisieren aus Butanon, n-Propanol, Toluol. Sehr gut löslich in Methylenchlorid und Dioxan. Zur Analyse wurde aus Butanon und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Keine Enol-Reaktion mit methanolischem Eisen(III)chlorid. Schmp. des analysenreinen Bicyclo[1,3,3]-nonandiol(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (II) 173 - 175°. Er sublimiert zu langen, feinen Nadeln.

Berechnet für C₁₃H₂₀O₆

(M 272,3)

7.40 % H; 57.34 % C

4.642 mg Subst. 3.02 H₂O; 4.642 CO₂; 7.42 % H; 57.20 % C

Die Mutterlauge zeigte noch starke Enolreaktion mit methanolischem Eisen(III)chlorid, es konnte noch 1,5 g Ester I zurückgewonnen werden. Bei einem weiteren Versuch wurde die Reaktionstemperatur auf 180 - 183° erhöht. Hier konnte nur glasig erstarrtes Material isoliert werden, das starke Enol-Reaktion zeigte.

5. Versuch der Umsetzung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (I) mit Phosphorpentachlorid.

In 100 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform wurden 5 g Ester I gelöst und unter Rühren portionsweise 7,5 g PCl_5 zugesetzt. Es wurde 1 Stunde bei 40 - 50° weitergerührt und anschließend das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wurde wieder in Chloroform aufgenommen und mit Wasser und verd. Natriumbicarbonat-Lösung neutral gewaschen, getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der wachsartige Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er zeigte keine Enol-Reaktion und wurde bei 0,002 Torr destilliert. Sdp. 175 - 190°. Halbfestes Öl, das nicht kristallisierte.

6. Reduktionsversuche mit Kalium- und Natriumborant am Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß unter Rühren und Kochen unter Rückfluß die Komponenten unter Zusatz eines Lösungsmittels zusammengegeben wurden. Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß die alkalische Reaktion durch Essigsäurezusatz beseitigt wurde und die organische Phase nach weitgehendem Abdestillieren des mit Wasser mischbaren Lösungsmittels in Äther bzw. Chloroform aufgenommen wurde. Es wurden jeweils 5,0 bis 6,0 g der zu reduzierenden Verbindung eingesetzt.

Rkt.Zt. Stdn	Red.Mittel u. % Übersch.	Lgm.	Temp. °C	% Ausg.mat. zurückgew.	Org.Anteil aufgen. in
4 1/2	KBH ₄ 10	Äthanol	20	85	Äther
17+4	KBH ₄ 10	Äthanol	20;50	80	Chloroform
1/2	NaBH ₄ 150	Äthanol	78	80	Chloroform
2	NaBH ₄ 125	Thf.abs.	64	67	Äther

7. Darstellung von Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (IV).

a) Darstellung des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester-dithioketal(2,6) (III).

Ein weithalsiger 200 ccm fassender Erlenmeyerkolben wird mit einem wirksamen Rührer versehen, dessen Welle in einem mit einem Stückchen Schlauch versehenen Glasrohr läuft und einen genügend wirksamen Schutz gegen die Luftfeuchtigkeit darstellt. Zu der Lösung von 20 g Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester in 60 ccm Eisessig gibt man 20 ccm Dithioglykol und 60 g durch Erwärmen im Ölbad von 150° bei 2-3 Torr entwässertes Zinkchlorid (Merck p.a.). Unter lebhaftem Rühren erwärmt man 1 Stunde in einem Wasserbad von 50 - 60° und noch weitere 3 Stunden bei 70 - 75°. Die halbfeste Masse verfärbt sich bei der Reaktion von rosa bis rot. Nach Stehen über Nacht zersetzt man das Reaktionsgemisch unter Rühren mit der erkalteten Mischung aus 40 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus der Hülse mittels Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 17 - 20 g, entspr. 57 - 67 % d. Th.

Schmp. 194 - 198°. Das Produkt löst sich sehr leicht in Dioxan, gut in Essigester und kann aus diesem umkristallisiert werden. Es läßt sich gut umkristallisieren aus Äthanol und Methanol. Mä=Big löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther.

Zur Analyse wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert; seidig glänzende Blättchen, Schmp. 211 - 214°.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_4S_4$
(M 420)

5.75 % H; 48.54 % C

6.872 mg Subst. 3.559 H_2O 12.148 CO_2 ; 5.79 % H; 48.24 % C.

b) Desulfurierung des Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbon-
säure(3,7)-dimethylester-dithioketal(2,6).

Aus 500 g der käuflichen Nickel-Aluminiumlegierung (Ni:Al 1:1) wird nach der in Organic Synthesis (Coll.Vol.III P.176) angegebenen Vorschrift bei 50° Zersetzungstemperatur hochaktives Raney-Nickel hergestellt. Diese bei der Zersetzung erhaltene Menge gibt man nach dem Waschen mit Alkohol in einen mit KPG-Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben und fügt 600 ccm destilliertes 1.-Propanol und 12 g des Thioketals zu. Unter Rühren und Sieden wird 6 Stunden erhitzt. Noch warm wird vom Nickel abgesaugt und mitgerissenes Nickel durch Filtrieren durch ein Faltenfilter entfernt. Das Lösungsmittel wird bis auf 100 ccm abdestilliert und die Lösung über Nacht zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Ausbeute: 4,5 - 5,0 g entspr. 60 - 67 % d. Th. Schmp. 108 - 115°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 1.-Propanol Schmp. 120 - 125°. Der Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbon-säure(3,7)-dimethylester(IV) löst sich sehr gut in Dioxan und kann gut aus 1.-Propanol und Aceton umkristallisiert werden. Löslich in Toluol und Benzol. Beim Erwärmen auf 100° sublimiert er bei 12 Torr. Das Sublimat hat einen Schmp. von 120,0 - 120,5°.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O_4$

(M 240,3)

8.39 % H; 64.98 % C

16.92 mg Subst. 12,62 H_2O 40.22 CO_2

8.35 % H; 64.83 % C

15,60 mg Subst. 11,71 H_2O 37.07 CO_2

8.40 % H; 64.80 % C

8. Versuch der Thioketalisierung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-tetracarbon-säure(1,3,5,7)-tetramethylester.

Eine Lösung von 10 g Meerwein-Ester in 30 ccm Eisessig wurde mit 10 ccm Dithioglykol und 30 g entwässertem Zinkchlorid (Merck p.a.) versetzt. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß wurde 3 Stunden in einem Bad von 80° erwärmt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur

stehen gelassen. Es wurde mit verd. Salzsäure zersetzt und das sich abscheidende Öl in Chloroform aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wurde gewaschen und getrocknet, das Chloroform abdestilliert, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Die zurückbleibende kristalline Masse wurde aus der Hülse mit Methanol umkristallisiert. Es schieden sich 7,6 g Ausgangsmaterial ab. Schmp. $142 - 152^{\circ}$. Enol-Reaktion wie bei Meerwein-Ester.

In einem zweiten Versuch wurde die Reaktionstemperatur (Bad) auf 100° gesteigert. In diesem Falle konnte aber nur ein gelblich-grün gefärbtes Zersetzungsprodukt erhalten werden, das sich nicht umkristallisieren ließ.

9. Versuch des Hunsdiecker-Abbaus an der Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7).

In 80 ccm Äthanol wurden 14,5 g Bicyclo-nonan-dicarbonsäuredimethylester (IV) gelöst und die Lösung von 5,5 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser zugefügt. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde noch 15 Stunden bei 35° stehen gelassen, die Hälfte des Lösungsmittels auf dem Dampfbad verjagt und mit 100 ccm Äthanol (99 proz.) versetzt. Beim Erkalten im Kühlschrank schied sich ein dicker Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurde. Nach Trocknen im Exsiccator wurden 13,0 g Natriumsalz erhalten. (84 d. Th.).

14,0 g des Natriumsalzes der Bicyclo[1,3,3]-nonandicarbonsäure(3,7) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zur gerührten Lösung von 20,0 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser laufen gelassen. Die Silbernitratlösung war zu Beginn des Zulaufens, das 5 Minuten in Anspruch nahm, auf 70° erwärmt worden. Der ausgefallene Niederschlag des Silbersalzes wurde abgesaugt und mit Wasser und reichlich Aceton gewaschen. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wurde 9 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei einer Badtemperatur von 80° getrocknet, anschließend 15 Stunden im Exsiccator über Phosphorperoxyd stehen gelassen.

Ausbeute: 19,5 g Silbersalz (85 % d. Th.).

Das Silbersalz wurde in 700 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter lebhaftem Rühren 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert. Der Tetrachlorkohlenstoff war sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet und destilliert worden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung von 14,5 g Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Suspension färbte sich gelblich, gegen Ende des Zulaufens blieb die Bromfärbung bestehen. Es wurde eine geringe Gasentwicklung beobachtet. Unter Rühren wurde 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann ein Teil des Tetrachlorkohlenstoffs abdestilliert und vom Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde mit 200 ccm Chloroform ausgekocht und das Chloroform mit der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vereinigt. Es wurde mit verd. Sodalösung und verd. Natriumbisulfit-Lösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und es blieb ein öliges Rückstand, der in einen 10 ccm Kolben überführt wurde. Bei Methanolzusatz verdickte sich das Öl gallertartig, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde der Versuch der Destillation unternommen: Bis zu einer Badtemperatur von 220° bei 10 Torr keine Destillation. Bis zu einer Badtemperatur von 240° bei 0,01 - 0,02 keine Destillation. Mit freier Flamme konnten beim zuletzt angegebenen Druck nur 0,5 ccm Zersetzungsprodukt übergetrieben werden.

10. Versuch der Dieckmann-Kondensation mit Bicyclo[1,3,3]-nonan-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester.

Aus 0,4 g Kalium und 0,38 g Methanol wurde unter absolutem Äther Kaliummethylat hergestellt und dazu 1,0 g Ester IV gegeben. Unter Rühren mit einem Hershberg-Rührer wurde der Äther abdestilliert und der Kolben in ein Bad von $120 - 130^{\circ}$ eingetaucht. 3 Stunden wurde bei dieser Temperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde anschließend mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die organischen Anteile in Chloroform aufgenommen. Das Chloroform wurde neutral gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein öliges Rückstand, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

In einem weiteren Versuch wurden 0,3 g Ester IV mit überschüssigem Kaliummethylat zunächst 1 Stunde zwischen 200 und 210° ge-

halten und, da keinerlei Veränderungen wahrgenommen wurden, noch 1/2 Stunde auf 270 - 280° geheizt. Es wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet, doch konnte lediglich eine wachsartige Masse isoliert werden, die nicht zur Kristallisation zu bringen war.

11. Versuch der Bromierung von Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (I).

In 70 ccm trockenem, destilliertem Tetrachlorkohlenstoff wurden 6 g Ester I aufgelöst und unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 40 Minuten 6,7 g Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff zuge tropft. Es entwickelte sich Bromwasserstoff. Dann wurde 3 Stunden auf 50° gehalten und 15 Stunden stehen gelassen. Die zugegebene Menge Brom war bei weitem nicht verbraucht worden. Auf dem Wasserbad wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Aus dem mit 30 ccm versetzten Rückstand schieden sich 4,7 g Kristallisat ab, das abgesaugt wurde. Das Produkt färbte sich an der Luft unter Bromabscheidung leicht braun. Es löst sich sehr gut in Dioxan, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig; gut löslich in Äthanol, auch merklich löslich in Äther. Es läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Keine Enol-Reaktion mit methanolischem Eisen(III)chlorid. Die Elementaranalyse zeigt die Abwesenheit von Brom.

12. Bildung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (V).

Durch Einleiten von Chlorgas in 100 ccm trockenen Tetrachlorkohlenstoff wird eine 4 proz.Lösung bereitet, die innerhalb von 20 Minuten zu einer gerührten Lösung von 4,1 g Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester getropft wird. Anschließend wird das Lösungsmittel auf dem leicht angewärmten Wasserbad abdestilliert (Vakuum) und der ausgefallene Niederschlag zweimal aus Eisessig umkristallisiert. (Ausbeute 2,5 g). Zur Analyse wird im Vakuumexsiccator 6 Tage über Natriumhydroxyd getrocknet. Schmp. 133 - 136°.

Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_2O_6$

(M 337,2)	21.03 % Cl;	4.19 % H;	46.31 % C	
19.77 mg Subst.;	7.69 H ₂ O;	33.92 CO ₂ ;	4.35 % H;	46.79 % C
21.78 mg Subst.;	8.18 H ₂ O;	37.33 CO ₂ ;	4.20 % H;	46.75 % C
28.34 mg Subst.;	8.45 ccm n/50 AgNO ₃	20.81 % Cl		
25.49 mg Subst.;	7.62 ccm n/50 AgNO ₃	20.82 % Cl		

13. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester (V).

30 g Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester werden in 80 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform gelöst und in einen mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben gegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß durch aufgesetzte Calciumchlorid-Trockenrohre läßt man innerhalb von 10 Min. 100 ccm Sulfurylchlorid zufließen. Wenn die Chlorwasserstoff-Entwicklung nachläßt, wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel und das überschüssige Sulfurylchlorid durch Destillation entfernt, die letzte Menge im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Das Reaktionsprodukt erstarrt kristallin und wird aus 500 ccm i.-Propanol umkristallisiert. Nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank erhält man nach Absaugen, Waschen mit wenig Methanol und Äther und Trocknen an der Luft 32,5 g Ester, entspr. 90 % d.Th. Schmp. 135 - 138°.

Durch Einengen der Mutterlauge auf 200 ccm werden nur Schmierer erhalten. Der Dichlor(3,7)-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester ist gut löslich in Chloroform, Benzol, Aceton. Zum Umkristallisieren sind i.-Propanol und Eisessig gut geeignet; er löst sich weniger gut in Methanol und Äthanol; schlecht löslich in Äther. Zur Analyse wurde mehrfach aus i.-Propanol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Schmp. 138 - 139°.

Berechnet für $C_{13}H_{10}Cl_2O_6$

(M 337,2)	21.03 % Cl;	4.19 % H;	46.31 % C
19.57 mg Subst.;	7.39 H_2O ;	33.30 CO_2 ;	4.22 % H; 46.40 % C
21.01 mg Subst.;	7.74 H_2O ;	35.56 CO_2 ;	4.12 % H; 46.16 % C
20.24 mg Subst.;	5.88 ccm n/50 $AgNO_3$	20.60 % Cl	

14. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester (IX).

In 30 ccm wasserfreiem Chloroform werden 10 g Meerwein-Ester gelöst und auf einmal mit 50 ccm Sulfurylchlorid versetzt. Nach beendeter Chlorwasserstoff-Entwicklung wird unter Rückfluß noch 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Sulfurylchlorid zusammen abdestilliert, die letzten Mengen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Der Rückstand wird zerkleinert und mit 100 ccm Methanol aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 7,6 g entspr. 64 % d. Th. Schmp. 157 - 162°.

Zur Analyse wurde zweimal aus i.-Propanol umkristallisiert. Schmp. 159 - 162°.

Berechnet für $C_{17}H_{18}Cl_2O_{10}$

(M 453,2)	4.00 % H;	45.05 % C
15.79 mg Subst.;	5.83 H_2O ;	26.34 CO_2 ;
18.10 mg Subst.;	6.48 H_2O ;	30.17 CO_2 ;
	4.13 % H; 45.50 % C	
	4.01 % H; 45.47 % C	

15. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (VI).

In 45 ccm siedendem Eisessig werden 30 g Dichlor(3,7)-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester gelöst und langsam mit 30 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. Salzsäure und Wasser versetzt. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler ist die Verseifung und Decarboxylierung beendet. Nach Stehen über Nacht wird das Kristallinat abgesaugt, mit wenig 50 proz. Essigsäure gewaschen, mit Methanol aufgeschlämmt, wie=

der abgesaugt und über Natriumhydroxyd getrocknet.

Ausbeute: 14,4 g farbloser Kristalle, entspr. 72 % d. Th.

Schmp. 158 - 163°.

3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) ist sehr gut löslich in Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, wenig löslich in 1.-Propanol, kaum in Äthanol und Methanol. Zum Umkristallisieren ist Eisessig geeignet. Es löst sich unter schwacher Gelbfärbung in kalter 10 proz. Natronlauge. Zur Analyse wurde mehrfach aus Eisessig umkristallisiert und über Ätznatron getrocknet.

Berechnet für $C_9H_{10}Cl_2O_2$

(M 221.1)

4.56 % H; 48.89 % C

18.77 mg Subst.; 8.02 H_2O ; 33.75 CO_2 ; 4.78 % H; 49.03 % C

22.12 mg Subst.; 9.36 H_2O ; 39.65 CO_2 ; 4.68 % H; 48.89 % C

16. Bildung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (VI).

In 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden 2,6 g Bicyclo-nonandion(2,6) gelöst und dazu unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 2,4 g Chlor in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Von einem geringfügigen Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand von 1,4 g wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum über Natriumhydroxyd getrocknet.

Schmp. 159 - 161°.

Das Ultrarot-Spektrum zeigt die Identität mit dem aus dem vorher beschriebenen Versuch gewonnenen 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6).

Berechnet für $C_9H_{10}Cl_2O_2$

(M 221)

4.56 % H; 48.89 % C

14.96 mg Subst.; 6.36 H_2O ; 26.88 CO_2 ; 4.76 % H; 49.00 % C

19.37 mg Subst.; 8.29 H_2O ; 34.66 CO_2 ; 4.79 % H; 48.81 % C

17. Darstellung von Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (X).

In 200 ccm Chloroform werden 11 g Bicyclo-nonandion(2,6) gelöst und unter Rühren und Kühlung in Eiswasser innerhalb 3/4 Stunde 23 g Brom, in 50 ccm Chloroform gelöst, zugetropft. Wenn nicht sofort die Entfärbung des Broms einsetzt, entnimmt man eine Probe und läßt auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei die Reaktion einsetzt. Die zurückgegebene, durchreagierte Probe katalysiert dann die weitere Bromierung. Nach beendeter Reaktion wird das Chloroform im Vakuum abdestilliert und der halbfeste Rückstand mit 20 ccm Methanol angerieben und abgesaugt. Man erhält 20 g Rohprodukt (89 % d.Th.) Schmp. 155 - 161°. Einmal aus Eisessig umkristallisiert und über Natriumhydroxyd getrocknet: 14 g entspr. 62 % d.Th.. Schmp. 161 - 163°, farblose Kristalle. Das Dibrom-bicyclo-nonandion ist gut löslich in Dioxan, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol und Toluol, etwas löslich in Amylalkohol, schlecht bis unlöslich in 1.-Propanol, Methanol, Äther. Es kann gut aus Eisessig umkristallisiert werden.

Berechnet für $C_9H_{10}Br_2O_2$

(M 310.0) 51.56 % Br; 3.25 % H; 34.87 % C
18.54 mg Subst.; 5.72 H_2O ; 23.89 CO_2 ; 3.45 % H; 35.14 % C
78.11 mg Subst.; 92.41 AgBr; 50.34 % Br.

18. Umsetzung von Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Kaliumsulfid.

In 100 ccm absolutem Methanol wurden 3.0 g Kalium gelöst, die Hälfte der Lösung mit trockenem H_2S gesättigt und der überschüssige, gelöste Schwefelwasserstoff im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter leichtem Erwärmen abgezogen. Durch Zusammengeben der beiden Lösungen wurde eine wasserfreie, methanolische Kaliumsulfid-Lösung erhalten, die sich mit absolutem Dioxan ohne Trübung mischte. 10 g umkristallisiertes Dibrom-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (Schmp. 160 - 162°) wurden in 200 ccm reinem, trockenem Dioxan gelöst und die Kaliumsulfid-Lösung unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasser-

bad zugetropft. Schon bei den ersten zugelaufenen Tropfen trat eine Salzabscheidung ein, die sich während der Umsetzung stark vermehrte. Nach 12stündigem Stehen wurde vom Niederschlag abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es blieb eine teilweise kristalline Masse, die sowohl Schwefel als auch Halogen enthielt. Sie war in fast allen Lösungsmitteln bis auf Äther, Cyclohexan und Petroläther gut löslich. Aus der methanolischen Lösung konnten beim Abkühlen in CO_2 /Methanol keine Kristalle erhalten werden. Aus viel Äther schieden sich beim Abkühlen nur Schmierer ab. Der geringe kristalline Anteil hatte einen Schmp. von $157 - 162^\circ$, war also unverändertes Ausgangsmaterial. Der gesamte Rückstand bestand aus 3,0 g.

19. Versuch der Darstellung von 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)

Es wurden in 500 ccm trockenem, destilliertem Aceton 16 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (0,073 Mol) gelöst und die stöchiometrische Menge von 22 g Natriumjodid zugesetzt. 2 Stunden wurde auf $45 - 50^\circ$ erwärmt, wobei bereits eine ungewöhnlich starke Braunfärbung zu beobachten war. Nach über 15stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid (5,5 g) abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und zuerst mit wenig Wasser und dann mit verd. Natriumbisulfit-Lösung gewaschen. Bereits 1 Min. nach Abtrennen der Natriumbisulfit-Lösung färbte sich die chloroformische Phase wieder tief dunkel. Es wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibende tief dunkel gefärbte Masse war weder bei Ätherzusatz noch bei Methanolzusatz zur Kristallisation zu bringen.

20. Darstellung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-di-äthylenketal (XI).

In einem Kolben mit angeschlossenem Wasserabscheider werden miteinander 6 Stunden lang gekocht: 11 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6), 200 ccm reines Benzol, 6,5 ccm Äthylenglykol, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure. Nach dieser Zeit haben sich 1,5 - 2,0 ccm Wasser abgeschieden, was der berechneten Menge von 1,7 ccm entspricht. Die Benzollösung des Ketals wird mit 50 ccm ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und das Benzol abdestilliert, der Rest im Vakuum. Der Rückstand wird nach Anreiben mit Methanol kristallin. Er wird abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen.

Ausbeute: 6,5 g, entspr. 46 % d. Th.

Schmp. des Rohproduktes 150 - 160°. Das Rohprodukt ist sehr gut löslich in Dioxan, Toluol, i.-Propanol. Es wurde aus Methanol fraktioniert kristallisiert, wobei 7 verschiedene etwa über ein Intervall von 10° hinweg schmelzende Fraktionen erhalten wurden von 136 - 178°. Die über 160° zu schmelzen beginnenden Fraktionen zeigen von 166 - 170° eine teilweise Umwandlung in eine aus langen Nadeln bestehende Kristallform.

Zur Analyse kamen a) eine Fraktion mit Schmp. 128 - 147°
und b) eine Fraktion mit Schmp. 178 - 180°

Die IR-Aufnahme beweist die Identität beider Fraktionen.

Berechnet für $C_{13}H_{18}Cl_2O_4$

(M 309.2) 22.94 % Cl; 5.87 % H; 50.49 % C

18.25 mg Subst.; a) 9.28 H₂O; 33.73 CO₂; 5.69 % H; 50.41 % C

17.08 mg Subst.; a) 8.78 H₂O; 31.60 CO₂; 5.75 % H; 50.46 % C

13.18 mg Subst.; a) 4.14 ccm n/50 Hg(NO₃)₂; 22.21 % Cl

20.14 mg Subst.; b) 10.61 H₂O; 37.38 CO₂; 5.89 % H; 50.62 % C

17.42 mg Subst.; b) 9.08 H₂O; 32.36 CO₂; 5.83 % H; 50.66 % C

12.30 mg Subst.; b) 3.81 ccm n/50 Hg(NO₃)₂; 21.91 % Cl.

21. Versuch der Umsetzung des 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion (2,6) mit Natriumsulfid.

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß wurde in eine Lösung von 2,6 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) in 200 ccm absolutem Äthanol innerhalb 7 Stunden bei Zimmertemperatur eine auf 500 ccm verd. Lösung von 24 ccm 0,5 molarem abs. äthanolischem Natriumsulfid eingetropft. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids wurde der Alkohol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Die letzten Spuren des Lösungsmittels wurden mittels Durchsaugen von Luft auf dem leicht erwärmten Wasserbad entfernt. Der verbleibende, gelblich dunkel gefärbte, ölige Rückstand wurde mit Äther angerieben. Der in Äther gelöste Teil schied sich beim langsamen Eindunsten als Schmierien aus, die auch auf Zusatz von Cyclohexan nicht kristallisierten. Der in Äther nicht aufgelöste Teil war ebenfalls nicht zur Kristallisation zu bringen.

Bei einem zweiten Ansatz in den gleichen Mengenverhältnissen wurde die Natriumsulfid-Lösung bei Siedetemperatur des Äthanols innerhalb von 20 Minuten eingetropft und noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hier konnten 0,3 g eines sehr unreinen organischen Materials vom Schmp. 115 - 130° erhalten werden, das sowohl Schwefel als auch viel Chlor enthielt.

Versuch der Umsetzung des 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion-(2,6)-diäthylenketals mit Kaliumsulfid.

3 g des Ketals wurden mit 22 ccm einer 0,5 molaren, vollkommen wasserfreien, äthanolischen Lösung von Kaliumsulfid im Bombenrohr 42 Stunden auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich 2,3 g Kristalle abgeschieden, die einen Schmp. von 163 - 178° hatten und bei der Elementaranalyse eine positive Reaktion auf Chlor und eine negative auf Schwefel zeigten.

Bei 166 - 170° war eine teilweise Umwandlung der Kristallform in lange Nadeln zu beobachten. Es handelte sich um unverändertes Ausgangsmaterial.

22. Versuch der Darstellung des 3,7-Dijod-bicyclo[1,3,3]-nonandion-(2,6)-diäthylenketals.

In 400 ccm trockenem, destilliertem Aceton wurden 6,5 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-diäthylenketal (0,021 Mol) und 10 g trockenes Natriumjodid (0,065 Mol) gelöst, anschließend 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde von 0,5 g Natriumchlorid abgesaugt. Durch Abdestillieren wurde das Aceton entfernt und durch trockenes, destilliertes Methyläthylketon ersetzt. Nach weiterem 10stündigen Kochen am Rückflußkühler wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Chloroform und Wasser versetzt (jeweils 100 ccm) und die chloroformische Phase mit wenig Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand mit 20 ccm Methanol angerieben. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit 10 ccm Methanol nachgewaschen.

Ausbeute: 4,5 g ; Schmp. 150 - 163°

Einmal aus viel Methanol: Schmp. 171 - 177°; Nadeln.

Die Elementaranalyse ergab Cl aber kein J.

Es hatte also keine merkliche Umsetzung stattgefunden.

Bei einem weiteren Versuch, bei dem 3,5 g des 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-diäthylenketals mit 4 g Natriumjodid 12 Stunden mit 30 ccm trockenem Aceton im Rohr auf 95° erhitzt wurden, konnten nur 2,0 g Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

23. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Natriummethylat. (XII)

Zu einer mit Eiswasser gekühlten und gerührten Natriummethylat-Lösung, die aus 1,6 g Natrium (0,075 Gr.At.) und 150 ccm wasserfreiem Methanol bereitet wurde, werden ziemlich rasch 5,0 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) eingetragen. Nach 1/2 Stunde wird das Eisbad entfernt und auf Zimmertemperatur kommen gelassen. Nach einer weiteren Stunde beginnt die Natriumchlorid-Ausscheidung. Das Gemisch bleibt 12 Stunden stehen, dann wird das ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt und das Methanol

im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der Rückstand wird in 350 ccm Benzol aufgenommen und mit Essigsäure haltigem Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Beim Eindunsten scheiden sich 3,7 g eines grob kristallinen Produktes vom Schmp. 55 - 60° ab. Es löst sich gut in Chloroform, Benzol, Dioxan, Methanol, Äthanol und Äther. Aus letzterem wird es durch starkes Abkühlen in Methanol/Trockeneis in Form seidiger, farb=loser Nadeln erhalten. Schmp. 77,5 - 79,5°

Berechnet für $C_{10}H_{13}ClO_3$

(M 216.7)

22.15 % O;	16.37 % Cl;	6.05 % H;	55.43 % C
15.79 mg Subst.;	8.54 H ₂ O;	32.01 CO ₂ ;	6.05 % H;
15.26 mg Subst.;	8.08 H ₂ O;	31.02 CO ₂ ;	5.92 % H;
			55.44 % C

1,0 g des erhaltenen Produktes wurden mit 1,5 ccm konz. Salzsäure und 1,5 ccm Wasser 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Es konnte nur eine schwärzliche, schmierige Masse erhalten werden.

24. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Natriumäthylat. (XII)

Zu einer mit Eiswasser gekühlten und gerührten Lösung von 2,5 g Natrium in 250 ccm absolutem Äthanol wurden innerhalb von 10 Min. 6,6 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) in 5 Portionen eingetragen (auf 1 Mol Chlorketon 3 Gr.At. Natrium). Nach 1 Stunde wird das Eisbad entfernt und auf Zimmertemperatur kommen gelassen und das Reaktionsgemisch 12 Stunden stehen gelassen. Es wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt und das Äthanol durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Rückstand wurde in 350 ccm Benzol aufgenommen und mit Essigsäure haltigem Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Es schieden sich 5,0 g eines schmierigen, kristallinen Produktes ab. Das Produkt löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Cyclohexan, in dem es schwer löslich ist.

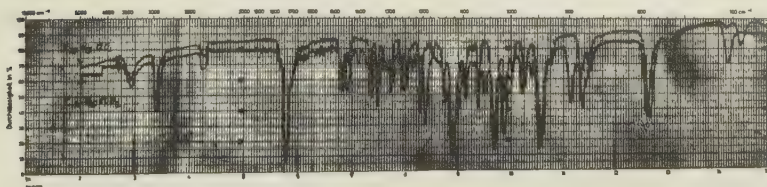
Es ist unlöslich in Wasser und kalter verd. Natronlauge; beim Kochen mit Natronlauge geht es langsam in Lösung. Aus Äther wurden durch Abkühlen in Methanol/Trockeneis 0,9 g erhalten mit dem Schmp. 65 - 69°.

Die analoge mit Natriummethylat hergestellte Verbindung schmilzt von 75 - 77°. Mischschmp. 47 - 49°.

Berechnet für $C_{11}H_{15}ClO_3$

(M 230.7)

	20.81 % O;	15.37 % Cl;	6.55 % H;	57.27 % C
17.21 mg Subst.;	9.92 H ₂ O;	36.07 CO ₂ ;	6.45 % H;	57.17 % C
13.31 mg Subst.;	7.76 H ₂ O;	28.00 CO ₂ ;	6.52 % H;	57.38 % C
16.38 mg Subst.;	3.70 ccm n/50 Hg(NO ₃) ₂		15.66 % Cl	
25.42 mg Subst.;	5.70 ccm n/50 Hg(NO ₃) ₂		15.56 % Cl	
7.69 mg Subst.;	11.90 ccm n/50 Na ₂ S ₂ O ₃		20.83 % O	



I-R-Aufnahmen der cyclischen Halogenketale.

Mit einer kleinen Probe des Produktes wurde ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach Shriner-Fuson (Lit.24) gewonnen und nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol zur Stickstoffanalyse gegeben.

Schmp. 172 - 174°. Elementaranalyse Cl positiv.

Berechnet für $C_{23}H_{21}ClN_8O_9$

(M 588.9)

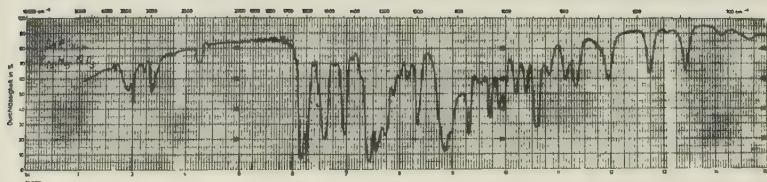
19.03 % N

$C_{17}H_{17}ClN_4O_6$

(M 408.8)

13.71 % N

4.317 mg Subst.; 5.00 ccm N₂ bei 24° und 721 Torr | 12.63 % N |



I-R-Aufnahme des 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazons des cyclischen Halogenketals (Äthylverbindung).

Mit einer weiteren Probe von 0,40 g wurde ein Verseifungsversuch in 3 ccm Eisessig und 1,5 ccm konz. Salzsäure durch 1stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad durchgeführt. Es trat intensive Violettfärbung auf. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt und eine tief violette Masse erhalten, die sich langsam in Wasser auflöst, durch Anreiben mit Äther nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Beim Verdunsten des Wassers trat wieder Schmierbildung ein.

25. Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit wäßriger Natronlauge.

6,6 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (0,03 Mol) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre innerhalb 15 Min. in 20 ccm 20 proz. Natronlauge (0,1 Mol NaOH) eingetragen. Das Chlorketon ging sofort unter Selbsterwärmung auf 50 - 60° in Lösung, wobei sich das Reaktionsgemisch schwach bräunlich verfärbte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden auf 50° gehalten. Die erkaltete Lösung wurde zweimal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform getrocknet und abdestilliert; es blieb kein Rückstand. Die alkalische Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und eine geringe schmierige Fällung abfiltriert. Nun wurde dreimal mit insgesamt 120 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein geringer Rückstand, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die wäßrige Phase wurde

im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eingedampft und versucht, durch Herauslösen des organischen Bestandteils mit Äthanol ein Kristallisat zu erhalten. Es wurden aber nur Schmierer isoliert, die reichlich Chlor enthielten. Auch durch Anreiben mit Äther und Cyclohexan konnte keine Kristallisation erreicht werden.

26. Versuch der cyclisierenden Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Malonsäure-dimethylester.

In 200 ccm abs. Methanol wurden 10 g 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) (0,042 Mol) und 5,6 g destillierter Malonsäuredimethylester (0,042 Mol) gelöst. In der Siedehitze wurde unter Rühren innerhalb von 65 Min. die Lösung von 1,9 g Natrium in 100 ccm Methanol eingetropft. Nach der Zugabe war die Reaktionslösung stark alkalisch; dies änderte sich auch nach 4stündigem Kochen nicht. Am anderen Morgen wurde das Methanol weitgehend abdestilliert und es schieden sich 2,4 g Natriumchlorid ab, die Hälfte der für den vollständigen Umsatz berechneten Menge. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, mit Essigsäure haltigem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte auf Ätherzusatz und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther bei 75 - 78°. Er ist identisch mit dem Material, das aus der Umsetzung von 3,7-Dichlor-bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6) mit Natriummethylat erhalten wurde.

27. Darstellung des 2-Thia-adamantandion(4,8)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester-oxyd(2) (VIII).

40 g trockener Meerwein-Ester werden mit 125 ccm Thionylchlorid 3 Stunden am Rückfluß gekocht und nach 15stündigem Stehen weitere 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, die letzten Mengen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Der Rückstand wird in Chloroform (300 ccm) aufgenommen und mit Natriumbicarbonat haltigem Wasser neutral gewaschen. Es wird mittels Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestil-

liert. Der farblose, kristalline Rückstand wird mit 100 ccm Methanol ausgekocht.

Ausbeute: 32 g entspr. 71. % d. Th. Schmp. 234 - 236°.

Das 2-Thia-adamantandion(4,8)-tetracarbonsäure(1,3,5,7)-tetramethylester-oxyd(2) ist löslich in Chloroform, Dioxan, Benzol, Toluol; schlecht löslich in Tetrahydrofuran, i.-Propanol, Äthanol; sehr schlecht in Methanol; unlöslich in Äther. Es kann gut umkristallisiert werden aus Eisessig, was zur Analyse mehrfach geschah, anschließend im Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet. Schmp. 241°.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{11}S$

(M 430.4)	7.45 % S;	4.22 % H;	47.44 % C
21.93 mg Subst.;	8.02 H ₂ O	38.06 CO ₂	4.09 % H; 47.33 % C
15.51 mg Subst.;	5.69 H ₂ O	26.94 CO ₂	4.11 % H; 47.37 % C
146.6 mg Subst.;	79.9 mg BaSO ₄	7.49 % S	
116.5 mg Subst.;	63.9 mg BaSO ₄	7.53 % S	

6.44 mg Subst. 19.5 ccm n/50 Na₂S₂O₃ 41.10 % O

(Berechnet 40.89 % O)

28. Darstellung des 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure(1,3)-dimethylester-oxyd(2) (VII).

In 100 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform werden 30 g Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester gelöst und mit 25 ccm Thionylchlorid (reinst, Merck) 22 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 20 Stunden hört die HCl-Entwicklung durch das auf den Kühler aufgesetzte Calciumchlorid-Röhrchen auf. Das Lösungsmittel und das nicht verbrauchte Thionylchlorid werden abdestilliert, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Falls der Rückstand nicht spontan kristallisiert, wird er mit Äther angerieben. Das Kristallisat wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 31,0 g entspr. 92 % d.Th. Schmp. 162 - 164°

Das Produkt ist löslich in Chloroform, Benzol, Dioxan; schwer löslich in Tetrahydrofuran, Äthanol und Methanol; fast unlöslich in Äther. Es läßt sich gut umkristallisieren aus Eisessig.

Zur Analyse wurde einmal aus Eisessig und einmal aus Tetrahydrofuran extraktiv umkristallisiert. Farblose Nadeln.

Schmp. 174 - 176°.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_7S$

(M 314.3)	10.20 % S;	4.49 % H;	49.68 % C
22.98 mg Subst.;	8.52 H ₂ O;	41.81 CO ₂ ;	4.15 % H; 49.61 % C
22.39 mg Subst.;	8.16 H ₂ O;	40.82 CO ₂ ;	4.08 % H; 49.72 % C
110.7 mg Subst.	83.0 BaSO ₄	10.30 % S	
100.0 mg Subst.	74.6 BaSO ₄	10.01 % S	

2 g des 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure(1,3)-dimethylester-oxyd(2) wurden mit etwa 10 g Raney-Nickel in einer Wasserstoff-Atmosphäre 5 Stunden in Äthanol kurz unterhalb der Siedetemperatur auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 0,5 g Bicyclo[1,3,3]-nonandion(2,6)-dicarbonsäure(3,7)-dimethylester, welcher durch Schmp. 132 - 135° und Enol-Reaktion in methanolischem Eisen(III)chlorid identifiziert wurde.

29. Verseifungsversuche am 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure(1,3)-dimethylester-oxyd(2).

a) mit äthanolischer Natronlauge

Am Rückflußkühler wurde 1,0 der Thia-adamantan-Verbindung (VII) mit 50 ccm 10 proz. alkoholischer Natronlauge (90 proz. Äthanol) 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei war gelbliche Färbung zu beobachten. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei Schwefeldioxyd-Entwicklung auftrat.

b) mit verd. Schwefelsäure (2 n)

1,0 g der Thia-adamantan-Verbindung (VII) wurde in 2n Schwefelsäure auf dem Luftbad erhitzt. Unter Dunkelfärbung trat Schwefeldioxyd-Entwicklung ein.

c) in Essigsäure/Salzsäure

In 20 ccm 96 proz. Essigsäure wurden 3,0 g der Thia-adamantan-Verbindung (VII) gelöst und nach Versetzen mit 6 ccm konz. Salz-

säure und 7 ccm Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurden geringe Mengen Schwefeldioxyd entwickelt, erkenntlich an der Entfärbung einer Jodlösung. Das Reaktionsgemisch färbt sich während der Reaktion braun.

d) mit Eisessig/HCl

In 50 ccm wasserfreier, HCl enthaltender Essigsäure wurden 1,5 g Thia-adamantan-Verbindung (VII) gelöst und bei 40 - 50° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 4 Stunden Stehen bei der angegebenen Temperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden 1,2 g der Ausgangsverbindung (VII) Schmp. 171 - 173° erhalten.

e) mit Ameisensäure

In 30 ccm über CuSO₄ von letzten Spuren Wasser befreiter Ameisensäure wurden 1,5 g der Thia-adamantan-Verbindung (VII) 6 Stunden auf dem Luftbad an einer Kolonne erhitzt. Dabei gingen etwa 5 - 7 ccm über. Anschließend wurde innerhalb 45 Min. die Ameisensäure bis auf 6 - 7 ccm abdestilliert. Das Reaktionsgemisch hatte sich stark verfärbt. Es konnten 0,7 g Ausgangsmaterial Schmp. 166 - 170° zurückerhalten werden.

f) mit Eisessig/HCl im Rohr

In 20 ccm 4,5 % HCl enthaltender, wasserfreier Essigsäure wurden 2,0 g Thia-adamantan-Verbindung (VII) gelöst und 3 1/2 Stunden zwischen 145 - 150° gehalten. Das Reaktionsgemisch hatte sich braun verfärbt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wurde mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Beim Ansäuern roch die Bicarbonatlösung stark nach Schwefeldioxyd. Aus der chloroformischen Phase konnten 1,0 g Ausgangsmaterial isoliert werden; Schmp. 166 - 171°.

g) mit Bariumhydroxyd

Unter Rühren wurde 2 1/2 Stunden ein Gemisch aus 150 ccm Wasser, 100 ccm Dioxan, 30 g krist. Bariumhydroxyd und 10 g Thia-adamantan-Verbindung (VII) am Rückflußkühler erhitzt. Nach Erkalten, Absaugen und Waschen mit Wasser wurden 20 g bei 120° getrocknetes

Bariumsalz erhalten. Es entwickelte mit verd. Salzsäure reichlich Schwefeldioxyd, wobei es in Lösung ging. Die gesamte Menge wurde mit 200 ccm wasserfreier, 1,5 % HCl enthaltender Essigsäure 20 Min. gekocht. Es entwickelte sich etwa 15 Min. lang ein kräftiger Schwefeldioxydstrom.

30. Reduktionsversuche am 2-Thia-adamantandion(4,8)-dicarbonsäure-(1,3)-dimethylester-oxyd(2).

a) mit Lithiumaluminiumhydrid

In einem mit KPG-Rührer versehenen Zweihalskolben wurden in 500 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran 5 g LiAlH_4 vorgelegt und innerhalb einer Stunde 15 g der Thia-adamantan-Verbindung (VII) aus einem Soxhlet extrahiert. Nach weiterer 3stündiger Kochzeit wurde mit 15 ccm Wasser in 30 ccm Tetrahydrofuran zersetzt und 30 Min. gerührt. Der Hydroxyd-Rückstand wurde 26 Stunden im Soxhlet mit Tetrahydrofuran extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine honigartige Masse erhalten, die unter Äther nicht zur Kristallisation zu bringen war. Mit Dioxan bildete sich eine hochkonzentrierte Lösung, aus der sich auch nach 3tägigem Stehen keine Kristalle abschieden.

Das Material wurde in Aceton gelöst und HCl eingeleitet. Es trat kein Niederschlag auf.

Ein weiterer Versuch in Tetrahydrofuran/Äther ergab nur dunkel gefärbte, schmierige Produkte.

b) mit Natriumborhydrid

In 300 ccm abs. Tetrahydrofuran wurden 3,0 g Natriumborhydrid suspendiert und innerhalb 2 Stunden aus der Hülse 9,0 g der Thia-adamantan-Verbindung (VII) extrahiert. Nach einer Kochdauer von insgesamt 5 Stunden wurde das Tetrahydrofuran abdestilliert, dann mit 50 ccm Methanol und anschließend mit 150 ccm methanolischer Salzsäure (2,5 %) versetzt.

Vom ausgeschiedenen Natriumchlorid wurde abfiltriert und auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel abdestilliert, wobei laufend 2,5 % HCl enthaltendes Methanol zugetropft wurde. Nachdem insgesamt 1,2 Liter abdestilliert worden waren, wurde von weiterem Natrium=

chlorid abgesaugt und der Rückstand im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zum Trocknen gebracht. Nach einiger Zeit erstarrte er blasig, aber nicht kristallin; es resultierten 6,5 g, die zwischen 45 - 60° sich verflüssigten.

Dieser Rückstand war gut löslich in Äthanol, Wasser, i.-Propanol; wenig löslich in Dioxan; unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, Cyclohexan, Petroläther. Alle Versuche, das Produkt in einen kristallinen Zustand überzuführen, scheiterten.

31. Darstellung des Bariumsalzes der Benzophenon-trisulfonsäure (XIV)
(Versuch der Tetrasulfurierung des Benzophenons).

Die Versuche wurden unter den in der Tabelle aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eingießen in Eiswasser und Fällen der Schwefelsäure mit überschüssigem Bariumcarbonat. Die Lösung der sulfonsauereren Bariumsalze wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Abkühlen wurden die Salze mit Methanol gewaschen und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einem Beispiel wurde das Bariumsalz in das Kaliumsalz überführt und übereinstimmende Barium-Kalium-Werte erhalten.

Berechnet für Benzophenon-trisulfonsäure 32.93 % Ba (21.95 % K)

Berechnet für Benzophenon-tetrasulfonsäure 35.45 % Ba.

- a) eingesetztes Benzophenon
 b) Sulfurierungsmittel
 c) Reaktionsdauer in Stunden
 d) Reaktionstemperatur (Badtemperatur)
 e) Ausbeute in Gramm (Prozent der Th.)
 f) gef. Prozent Ba (Die Ba-Bestimmung wurde durch Abrauchen mit H_2SO_4 in der üblichen Weise ausgeführt)

a)	b)	c)	d)	e)	f)
10,0 g	20 ccm Oleum mit 65 % SO_3	4	200- 215°	29,8 g (81 %)	32.84 % Ba 32.51 % Ba
10,0 g	150 ccm Oleum mit 65 % SO_3	1 1/2	250°	33,0 g (90 %)	32.83 % Ba 32.91 % Ba
20,0 g	40 ccm Oleum mit 65 % SO_3	5 1/2	250°	53,0 g (74 %)	32.54 % Ba
30,0 g	130 ccm Oleum mit 50 % SO_3	2 4	210° 250°	62 g (56 %)	32.84 % Ba 32.93 % Ba
30,0 g	80 ccm Oleum mit 40 % SO_3	5 1/2	245°	71 g (65 %)	Mit ber. Na_2SO_4 umgesetzt
*10,0 g	50 ccm Oleum mit 50 % SO_3 5,0 g P_2O_5	5	245°	26 g (71 %)	21.71 % K 22.05 % K
*20,0 g Ba-Salz (32.54 % Ba)	50 ccm Oleum mit 50 % SO_3	5	245°	13 g (65 %)	32.95 % Ba 33.23 % Ba

* = Versuche im Bombenrohr

32. Darstellung von 3,5,3'5'-Tetrabrom-benzophenon (XV).

56 g 4,4'-Diamino-3,5,3'5'-tetrabrom-benzophenon (Schmp. 250 - 251°) werden mit 850 ccm 99 proz. Äthanol, 900 ccm Benzol und 45 g fein pulverisiertem Natriumnitrit zusammengerührt und auf 5° abgekühlt. Innerhalb 80 Min. läßt man 40 ccm konz. Schwefelsäure eintropfen, anschließend bringt man das Reaktionsgemisch auf 50° Innentemperatur. Die Mischung nimmt zunächst eine rotbraune Färbung an, die sich mit der Zeit aufhellt. Nach Zugabe von 5,0 g entfetteter Kupferbronze wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Es entwickelt sich 6 Stunden lang ein schwacher, aber stetiger Gasstrom, der an einem angeschlossenen Blasenähler beobachtet wird. Nach Stehen über Nacht wird weitere 2 Stunden bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden erhitzt. Noch heiß wird vom Ungelösten abgesaugt und mit heißem Benzol nachgewaschen. Das vereinigte Lösungsmittel wird bis auf 300 ccm abdestilliert. Ausbeute: 42 g, entspr. 78 % d.Th. Schmp. 191 - 194°.

Einmal aus Dioxan umkristallisiert 26,5 g; Schmp. 196 - 199°. Das Tetrabrombenzophenon läßt sich gut umkristallisieren aus Eisessig und Dioxan, weniger gut aus Dimethylformamid, Benzylalkohol, Amylacetat, Xylol. Fast unlöslich in Äthanol und Methanol, unlöslich in Äther.

Zur Analyse wurde bei 170 - 185° Bad / 1 - 2 Torr sublimiert. Schmp. 199,5 - 200,5°

Berechnet für $C_{13}H_6Br_4O$

(M 469.8)	64.22 % Br;	1.22 % H;	31.36 % C
17.57 mg Subst. 1.89 H ₂ O	20.13 CO ₂ ;	1.20 % H;	31.24 % C
20.81 mg Subst. 2.32 H ₂ O	23.95 CO ₂ ;	1.25 % H;	31.39 % C
14.897 mg Subst.	22.615 mg AgBr	64.59 % Br	

33. Darstellung von 3,5,3'5'-Tetrabrom-diphenylmethan (XVI).

Zu 25 g amalgamiertem Zink werden 25 ccm konz. Salzsäure, 40 ccm Eisessig und 5,0 g 3,5,3'5'-Tetrabrom-benzophenon gegeben. Diese Mischung wird 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht und während dieser Zeit alle 6 Stunden 5,0 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser wird vom Ungelösten abgesaugt

und der Rückstand mit 100 ccm Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet und bis auf 5 ccm abdestilliert. Das ausgefallene 3,5,3'5'-Tetrabrom-diphenylmethan wird mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 3,0 g entspr. 60 % d. Th.. Schmp. 182 - 187°.

Es läßt sich gut umkristallisieren aus i.-Butanol, n.-Butanol, Eisessig, weniger gut aus Dioxan, n.-Propanol, Amylacetat, Xylol, Äthanol.

Zur Analyse wurde bei 160° Bad / 1-2 Torr sublimiert.

Schmp. 186 - 187°

Berechnet für $C_{13}H_8Br_4$

	(M 483.9)	66.06 % Br;	1.67 % H;	32.27 % C
21.64 mg Subst.	3.10 H ₂ O	25.51 CO ₂	1.60 % H;	32.15 % C
21.56 mg Subst.	3.18 H ₂ O	25.43 CO ₂	1.65 % H;	32.17 % C
72.30 mg Subst.	112.35 AgBr	66.13 % Br		
116.00 mg Subst.	180.44 AgBr	66.19 % Br		

3,0 g 3,5,3'5'-Tetrabrom-benzophenon werden mit 2,0 ccm Hydrazinhydrat, 60 ccm Diäthylenglykol und der notwendigen Menge Methanol bei 125° 21 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es werden 6,0 g Natriumhydroxyd zugefügt, die Temperatur durch Abdestillieren des Methanols auf 195° gebracht und 14 Stunden dabei belassen. Nach Abkühlen wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, angesäuert und das ausgefallene 3,5,3'5'-Tetrabrom-diphenylmethan abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen. Rohausbeute: 1,5 g entspr. 50 % d. Th. Zur Reinigung wird in Benzol aufgenommen, mit Kohle ausgekocht, das Benzol vollkommen abdestilliert und aus i.-Butanol umkristallisiert. Schmp. 182 - 187°.

34. Versuche zur Gewinnung von 3,5,3'5'-Tetrahydroxy-diphenylmethan

In eine Schmelze (4 - 5 ccm) aus gleichen Teilen Kalium- und Natriumhydroxyd wurden bei 280 - 290° unter Stickstoffatmosphäre 2,0 g 3,5,3'5'-Tetrabrom-diphenylmethan eingetragen und auch unter Stickstoff erkalten gelassen. Nach Lösen des Schmelzkuchens in Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde 10mal mit 70 - 80 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte wurden mit Natrium-

sulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dunkler, teeriger Rückstand, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Im Glaseinsatz wurden 3,0 g 3,5,3'5'-Tetrabrom-diphenylmethan mit je 3,0 g Kaliumacetat und Natriumacetat, 0,5 g Kupferacetat, 0,5 g Calciumcarbonat, 10 ccm Wasser und 15 ccm Diäthylenglykol in einem Autoklaven 6 Stunden auf 275° erhitzt. Nach dem Erkalten blieb noch ein Druck von 20 atü. Das eingebrachte Gut hatte sich weitgehend unter Bildung teeriger Substanzen zersetzt, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

35. Bildung von 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-benzophenon.

In 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden 50 g p,p'-Dimethyl-benzophenon mit 25 ccm Brom und 0,5 g Jod 22 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 20stündigem Stehen wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand in der eben ausreichenden Menge Benzol gelöst, mit Kohle gekocht und nach Filtrieren mit der vierfachen Menge Methanol versetzt. Es schieden sich 9,0 g weiß-graues Produkt ab, das einmal aus Eisessig umkristallisiert wurde.

Ausbeute 6,0 g entspr. 7 % d. Th. Schmp. 124 - 129°.

Das 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-benzophenon bildet glänzende farblose Kristallblättchen; es läßt sich gut umkristallisieren aus Dioxan, Eisessig, Butanol und Chloroform.

Zur Analyse wurde einmal aus Dioxan und einmal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 133,5 - 136,5°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}Br_2O$

	(M 368.1)		3.29 % H; 48.94 % C
17.85 mg Subst.	5.02 H_2O	31.87 CO_2	3.15 % H; 48.70 % C
19.31 mg Subst.	5.55 H_2O	34.54 CO_2	3.22 % H; 48.78 % C

36. Versuche der Alkylierung von Aceton-dicarbonssäure-diäthylester mit Bromessigsäuremethylester.

a) In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad zu der Lösung von 21,3 g Natrium in 600 ccm abs. Methanol und 93 g Aceton-dicarbonssäure-diäthylester innerhalb von 3 Stunden die Mischung von 142 g Bromessigsäuremethylester und 100 ccm abs. Methanol zugetropft. Der ph war 5 - 6. Das Methanol wurde weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit 300 ccm Chloroform und 200 ccm Wasser versetzt, geschüttelt, die chloroformische Phase abgetrennt, getrocknet und auf dem Wasserbad das Chloroform abdestilliert. Anschließend Destillation im Vakuum.

16 Torr 38 - 46° und 126 - 135° 46 g (Bromessigsäureester und Acetondicarbonssäureester)

0,01 Torr 85 - 96° 11 g (B)

0,015 Torr 140 - 160° 32 g (C)

0,015 Torr 170 - 190° 10 g (D)

Produkt C wurde durch Verseifen mit Salzsäure (analog W.Mayer, Chem.Ber. 86, (1953) S.490) in Hydrochelidonsäure überführt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester 140 - 143°. Produkt D erstarrt zum größten Teil und wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 78 - 81°.

Ausbeuten bezogen auf Acetondicarbonssäureester unter der Annahme der zweifachen Substitution bei C und der dreifachen bei D:

C : 20 % der berechneten Menge

D : 5 % der berechneten Menge

b) Bei einem weiteren Ansatz mit dem Ziel der Dialkylierung wurden 0,2 Mol Aceton-dicarbonssäure-diäthylester (40,4 g) in den gleichen Mengenverhältnissen wie oben umgesetzt, aber mit dem Unterschied, daß der Bromessigester innerhalb von 5 Min. zugesetzt wurde. Aufarbeitung wie vorher.

Destillation im Hochvakuum:

0,01 Torr 58 - 60° 125 - 135° 6,5 g (A)
0,013 Torr 106 - 120° 7,0 g (B)
0,012 Torr 130 - 136° 13,5 g (C) entspr. 26 % d. Th.
0,012 Torr 145 - 155° 12,0 g (D) entspr. 27 % d. Th.

Produkt D wurde aus Methanol zweimal umkristallisiert:
Schmp. 81 - 82°.

c) Der Versuch der weiteren Alkylierung des Trisubstitutionsproduktes scheiterte daran, daß das in Benzol gelöste Ausgangsmaterial mit dem sandförmigen Kalium eine feste, harzige Masse bildete, die auch bei stundenlangem Kochen mit dem zugesetzten Bromessigester nicht reagierte.

d) Bei dem Versuch, das Disubstitutionsprodukt (Sdp. 0,015 140 - 160°) in das tetraalkylierte Produkt zu überführen, wurden 32 g von diesem in die Lösung von 7,2 g Kalium in 150 ccm abs. tert.-Butanol gegeben und unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad innerhalb 5 Min. 31 g Bromessigsäuremethylester (10 % Überschuß) einfließen gelassen. Nach weiteren 5 Min. war die Reaktion neutral und es wurde wie unter a) beschrieben aufgearbeitet.

Destillation bei 0,015 Torr:

bis 160° gehen 2,0 g über, von 200 - 220° 6,0 g.

Die 6g-Fraktion kristallisiert nicht und ist in Äthanol, Benzol, Chloroform gut löslich.

37. Darstellung von 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6)-diäthylester (XVIII).

In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad und unter Feuchtigkeitsausschluß zu 65 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und 110 g 1,3-Dijodpropan (10 % Überschuß) die Lösung von 26 g Kalium und 600 ccm absolutem Äthanol innerhalb von 5 Stunden eingetropft. Bereits nach Zugabe der ersten ccm des Äthylats setzt die Abscheidung von Kaliumjodid ein. 10 Min. nach beendeter Zugabe

ist das Reaktionsgemisch neutral. Der größte Teil des Äthanols wird abdestilliert und vom Kaliumjodid abgesaugt. Es wird mit je 200 ccm Chloroform und Wasser geschüttelt, die wäßrige Phase nochmals mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Chloroform abdestilliert, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Über eine Kolonne wird bei 2 Torr ein Vorlauf, im wesentlichen aus überschüssigem Dijodpropan bestehend, abgenommen.

Sdp.₂ 120 - 125°, 48 g und noch

Sdp.₂ 130 - 175°, 14 g Nachlauf.

Der Hauptlauf wird einer zweiten Destillation unterworfen;

Sdp.₃₋₄ 136 - 142°, 45 g entspr. 48 % d. Th.

Der 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6)-diäthylester gibt langsam Enol-Reaktion mit methanolischem Eisen(III)chlorid und entfärbt langsam Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Er ist eine farblose, geruchlose, schwer bewegliche Flüssigkeit. Zur Analyse wurde eine Probe vom Sdp.₂ 124 - 126° genommen.

Berechnet für C₁₂H₁₈O₅

(M 242.3)

7.49 % H; 59.49 % C

16.51 mg Subst. 11.14 H₂O 35.85 CO₂ 7.55 % H; 59.23 % C

19.28 mg Subst. 13.07 H₂O 41.97 CO₂ 7.58 % H; 59.37 % C

158.86 mg Subst. 12.01 g Benzol Gefrierp.-ern. 0.290°

a) Versuch der 233 Mol.Gew. Hydrierung

8 g des Esters wurden in 120 ccm Äthanol gelöst, mit

5 Tropfen Diäthylamin versetzt und unter leichtem Erwärmen und

Zusatz von 5 g Raney-Nickel auf der Hydriermaschine geschüttelt.

Es wurde keinerlei Wasserstoff verbraucht. Der Versuch einer

Hydrierung mit Pd/BaSO₄ verlief ebenfalls negativ.

b) Versuch der hydrolytischen Spaltung

1,0 g des Esters wurden im Rohr mit 1,0 ccm Wasser 1 Stunde auf

220 - 230° geheizt. Es hatte sich eine pfefferminzartig riechende Phase abgeschieden; mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat konnte kein Oxim erhalten werden.

Ein Vergleichsversuch mit Cyclohexanon lieferte sofort reichliche kristalline Fällung.

c) Alkalische Verseifung des 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6)-diäthylester.

In die Auflösung von 3,0 g Natriumhydroxyd in 13 ccm abs. Methanol wird 3,0 g des Esters gelöst. Beim langsamen Erwärmen setzt plötzlich unter Abscheidung eines weißen Salzes Reaktion ein. Es wird noch 1/2 Stunde im Ölbad von 120° belassen und nach dem Abkühlen mit 30ccm Wasser aufgenommen. Das Methanol wird über eine kleine Kolonne abdestilliert. Mit 7,0 ccm konz. Salzsäure wird die 2,3-Dihydro-pyran-carbonsäure(5)-essigsäure(6) (XIX) in Freiheit gesetzt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g entspr. 45 % d. Th.

Schmp. 171 - 175°; bei 150° tritt Rosafärbung auf.

Das Produkt ist schlecht löslich in Chloroform, kaum löslich in Äther; sehr gut löslich in Methanol, aber nicht mit Äther fällbar, gut löslich in Dioxan; umkristallisierbar aus Wasser und Methyläthylketon. Zur Analyse wurde einmal aus Wasser und einmal aus Methyläthylketon umkristallisiert, im Vakuumexsiccator getrocknet.

Schmp. 172 - 177°.

Berechnet für $C_8H_{10}O_5$

(M 186)					5.41 % H;	51.61 % C
15.72 mg Subst.	7.32 H ₂ O	29.64 CO ₂	5.21 % H;	51.42 % C		
18.75 mg Subst.	8.98 H ₂ O	35.34 CO ₂	5.36 % H;	51.40 % C		

38. Versuch zur Gewinnung des 3,7-Dithia-bicyclo[1,3,3]-nonans.

Unter Rühren läßt man in einem mit 150 ccm abs. Dioxan beschickten Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig die Lösungen von 27,5 g 2,4-(Dijodmethyl)-1,5-dijodpentan in abs. Dioxan und von 10,0 g Kaliumsulfid in abs. Äthanol innerhalb von 2 Stunden einfließen. Der Kolben wird während der Reaktion, die an der sofort einsetzenden Kaliumjodid-Abscheidung zu erkennen ist, im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach 2stündigem Stehen wird vom ausgeschiedenen Kaliumjodid abgesaugt (28,0 g; berechnet 30,0 g). Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei sich noch etwas Kaliumjodid abscheidet. Der Rückstand besteht aus 7 ccm dunkel gefärbtem Öl, von dem bei 130 - 170° unter Nor=

maldruck 0,7 ccm übergehen und bei 170 - 175° weitere 0,5 ccm. Es handelt sich wahrscheinlich um überhitztes Lösungsmittel. Der Rückstand von 5 ccm läßt sich auch nicht bei 9 Torr bis zu einer Badtemperatur von 220° destillieren. Bei Zusatz von Methanol entstand eine gallertartige Masse, die nicht kristallisierte,

39. Versuche zur Gewinnung von 3,7-Dioxa-bicyclo[1,3,3]-nonan.

In keinem Falle konnte die gewünschte Verbindung identifiziert werden.

- a) eingesetztes 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5)
- b) Cyclisierungsmittel und Menge
- c) Temperatur des Bades
- d) Reaktionsdauer in Stunden
- e) Art der Aufarbeitung und Ergebnis

a)	b)	c)	d)	e)
2,0 g	H ₂ SO ₄ 10 % 10 ccm	Kochen unter Rückfl.	6 Stunden	Wasserdampfdest. Dest. mit K ₂ CO ₃ gesätt. Keine ölige Abscheidung
1,8 g	H ₂ SO ₄ 60 % 6,5 ccm	Kochen unter Rückfl.	2 Stunden	Völlige Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung
1,0 g	H ₂ SO ₄ 75 % 2,0 ccm	100° 180°	2 Stunden	Versuch der Dest. 20 Torr Bad 180°; Rückstand vollkommen zersetzt
1,1 g	H ₂ SO ₄ konz. 2,5 ccm	20° 50°	15 Stunden 5 Stunden	Mit CHCl ₃ ausgeschüttelt; kein Rückstand
1,0 g	H ₃ PO ₄ d 1,5 5,0 ccm	100° 200°	2 Stunden 20 Min.	Rückstand unter C-Ab= scheidung vollkommen zersetzt; Destillat 1,5 ccm H ₂ O
2,0 g	Polyphosph. 4,0 g	145°	7 Stunden	H ₂ O gel.; NH ₃ -alkalisch gemacht, mit Äther extrah. Ätherrückst. weniger als 0,2 g Schmieren
2,0 g	Polyphosph. 1,0 g	145° 170° - 180°	7 Stunden 5 Stunden	Wie im vorhergehenden Versuch
7,0	Polyphosph. 0,6 ccm	250° 290° - 300°	1/2 Stunde 15 Min.	Dest. etwa 2,5 ccm. Zur Hälfte im Äther lösl.; Äth.abd., Rückst. ergibt 0,1-0,2 ccm, Sdp. 199-215°; reagiert mit Na langsam, aber vollständig.
3,0 g	p-Toluol- Sulfons. 0,50 g	Benzol unter Rückfl.	15 Stunden	Ausgangsmaterial kristallisiert aus.
3,0 g	p-Toluol- sulfons. 0,50 g	Xylol unter Rückfl.	120 Stunden	halbfeste Schmierer, lösl. in wenig Wasser
1,5 g	p-Toluol- sulfons. 0,75 g	210° 265°	1/2 Stunde 20 Min.	Dest. 0,2-0,1 ccm H ₂ O, Rückstand voll- kommen zersetzt

40. Darstellung von 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) (XX).

In einen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 2 l Dreihalskolben, der in einer Pilzhaube steht, werden 1,5 l vollkommen wasserfreies Tetrahydrofuran und 25 g Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Der Rührer ist mit Paraffinöl zu schmieren und Tropftrichter und Rückflußkühler sind mit Natronkalk-Röhrchen zu versehen. Innerhalb von 12 - 15 Stunden werden unter Kochen und Rühren 90 g reiner, destillierter Methylen-bismalonsäure-diäthylester, in 300 ccm absolutem Tetrahydrofuran gelöst, eingetropft. Nach beendeter Reaktion wird unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser mit 120 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und Tetrahydrofuran zersetzt. Der Hydroxyd-Niederschlag wird abgesaugt und noch feucht in einen großen Soxhlet gefüllt und mit 700 ccm destilliertem, ungetrocknetem Tetrahydrofuran 48 Stunden extrahiert. Das zur Reaktion verwendete Tetrahydrofuran liefert beim Abdestillieren noch eine geringe Menge des gesuchten Tetrols. Gesamtausbeute: 26 - 31 g entspr. 60 - 71 % d. Th.. Schmp. 129 - 130°.

Das 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) ist sehr gut löslich in Wasser, Eisessig, Äthanol, Methanol, Butanol; schlecht löslich in Chloroform, Äther, Tetrahydrofuran (1,0 g in 400 ccm); nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan und Trocknen im Vakuumexsiccator.

Schmp. 131 - 131,5°.

Berechnet für $C_7H_{16}O_4$

(M 164.2)				9.82 % H;	51.20 % C
18.76 mg Subst.	16.05 H ₂ O	34.99 CO ₂	9.62 % H;	51.11 % C	
17.49 mg Subst.	15.14 H ₂ O	32.71 CO ₂	9.69 % H;	51.01 % C	

41. Bildung des Tetratoluolsulfonats von 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) (XXI).

In je 100 ccm absolutem Pyridin werden 30 mMol 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) (5,0 g) und 120 mMol p-Toluolsulfochlorid (24 g) gelöst und in einer Kältemischung so weit abgekühlt, daß

sich ein Teil der gelösten Verbindung wieder ausscheidet. Die Lösungen werden dann innerhalb von 20 Minuten unter Kühlung in einem Kältebad von -15° vereinigt. Das Reaktionsgemisch bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 40 Stunden stehen, wobei es sich im Verlauf von ca. 10 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. Beim Einengen der Lösung im Vakuum kristallisieren 4,2 g des Tetrasulfonats aus, das abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird.

Ausbeute: 18 % d. Th.. Schmp. $147 - 148^{\circ}$.

Zur Analyse wurde aus der Hülse mit Methanol kristallisiert.

Berechnet für $C_{35}H_{40}O_{12}S_4$

(M 780.9)	16.42 % S;	5.16 % H;	53.83 % C
gefunden:	16.58 % S;	4.92 % H;	53.89 % C
		4.84 % H;	53.67 % C

In einem weiteren Versuch wurde mit der molaren Menge Pyridin gearbeitet und nach Zusammengeben der in Chloroform gelösten Reaktionspartner bei Zimmertemperatur anschließend noch 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hier betrug die Ausbeute aus 2,5 g des Tetrols nur 1,8 g entspr. 13,5 % d. Th..

42. Darstellung von 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan (XXII).

In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und $CaCl_2$ -Röhrchen tragendem Tropftrichter und Rückflußkühler, werden 49,4 g 2,4-(Dimethylol)-pentandiol(1,5) (0,3 Mol) mit 250 ccm wasserfreiem Chloroform und 100 ccm absolutem Pyridin übergossen. Der Kolben steht in einem Eisbad und unter lebhaftem Rühren werden innerhalb von 1 1/2 Stunden 220 ccm Thionylchlorid (reinst, Merck), mit 150 ccm wasserfreiem Chloroform verdünnt, zugetropft. Anschließend wird auf dem Wasserbad 2 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wird der größte Teil des Thionylchlorids und Chloroforms abgezogen. Der Rückstand wird mit 400 ccm Chloroform versetzt und auf Eiswasser gegossen und durchgerührt. Die chloroformische Phase wird abgetrennt, mit verd. Natriumbicarbonat-Lösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat ge-

trocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird das 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan destilliert.

Ausbeute: 48 g entspr. 67 % d. Th.. Sdp.₁₅ 159 - 163°.

Zur Analyse wurde redestilliert: Sdp.₂₋₃ 110°.

Berechnet für $C_7H_{12}Cl_4$

	(M 202.0)	59.59 % Cl;	5.08 % H;	35.33 % C
16.25	mg Subst. 7.30 H_2O	21.22 CO_2	5.03 % H;	35.61 % C
18.21	mg Subst. 8.22 H_2O	23.71 CO_2	5.05 % H;	35.51 % C
117.26	mg Subst. 279.30 AgCl	58.90 % Cl		
100.52	mg Subst. 239.10 AgCl	58.84 % Cl		

43. Darstellung des 2,4-(Dijodmethyl)-1,5-dijodpentan (XXIII).

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden in 1,5 l über Kaliumcarbonat destilliertem Methyläthylketon in der Siedehitze 135 g Natriumjodid gelöst. Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler versehen, der ein $CaCl_2$ -Röhrchen trägt. Nach Zugabe von 48 g 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan wird 6 Stunden unter Rückfluß und dauerndem Rühren erhitzt. Noch warm wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt. Der Salzzrückstand soll klar und vollkommen in Wasser löslich sein. Ist das nicht der Fall, muß er mit weiterem Methyläthylketon ausgekocht werden. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und saugt von der auskristallisierten Jodverbindung ab. Die Mutterlauge wird auf etwa 200 ccm eingengt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Die vereinigten Kristallisate werden mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Rohausbeute: 89 - 103 g-entspr. 73 - 85 % d. Th.

Man erhält nach einmaligem Umkristallisieren aus Dioxan ein Produkt vom Schmp. 98 - 100°.

Sehr gut löslich in Benzol und Chloroform, gut in Dioxan und Methyläthylketon (5 g in 12 ccm), weniger gut in Aceton und i.-Propanol, schlecht löslich in Äthanol und Methanol.

Zur Analyse wurde einmal aus Dioxan und zweimal aus Methyläthylketon umkristallisiert. Schmp. 107 - 107,5°.

Berechnet für $C_7H_{12}J_4$ 2.03 % H; 13.92 % C
gefunden: 2.06 % H; 1.96 % H; 14.19 % C; 14.07 % C

44. Versuche zur Darstellung des Tetranitrils der
Propan-tetraessigsäure(1,1,3,3).

a) Unter Rühren wurden in die Lösung von 10,8 g 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan (45 mMol) in 350 ccm 90 proz. Äthanol unter Rühren innerhalb 8 Stunden 11,6 g Natriumcyanid extrahiert. Nach insgesamt 12stündigem Kochen wurde vom Natriumchlorid abgesaugt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1 l Äther ausgekocht, der Äther abdestilliert und der Rest destilliert. Bei 2 Torr a) 145 - 160° und b) 160 - 190°. Beide Fraktionen sowohl N- als auch Cl-haltig.

b) In 40 ccm Diäthylenglykol wurden 8,0 g 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan (34 mMol) und 7,5 g Natriumcyanid (15 % Überschuß) gelöst und unter Rühren auf 150° Badtemperatur erhitzt. Unter Rotfärbung setzte Reaktion mit gleichzeitiger Salzabscheidung ein. 3/4 Stunde bei 160 - 170° Badtemperatur weitergerührt. Nach dem Erkalten filtriert: 5,2 g NaCl entspr. 66 % Umsatz. Das Diäthylenglykol und ein geringfügiger Vorlauf bis 110°/17 Torr wurden abdestilliert.

Destillation des Rückstandes: Sdp. 0,05 180 - 240°
Alle Fraktionen N- und Cl-haltig.

c) In einer Lösung von 21,8 g 2,4-(Dichlormethyl)-1,5-dichlorpentan (0,92 Mol) und 2 g Natriumjodid in 600 ccm 96 proz. Äthanol wurden innerhalb 22 Stunden 30,2 g Natriumcyanid unter Rühren extrahiert. Dann wurde bis fast zur Trockne abdestilliert und mit 200 ccm Wasser und 200 ccm Chloroform versetzt. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit je 75 ccm Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Chloroform abgezogen und der Rückstand destilliert.

Sdp. ¹¹11 - 144° 0,4 Torr 4,0 g
Sdp. 144 - 150° 0,5 Torr 5,2 g
Sdp. 160 - 210° 0,4 Torr 7,5 g (hochviskoses Öl)

Die letzte Fraktion wurde nochmals bei 0,005 Torr destilliert und ergab neben einem unbedeutenden Rückstand etwa drei gleich große Fraktionen, die sämtlich noch Cl-haltig waren:

I. 118 - 140° II. 150 - 170° III. 170 - 190°

d) Wie unter c) beschrieben, wurden 9,5 g 2,4-(Dijodmethyl)-1,5-dijodpentan in Äthanol mit Natriumcyanid umgesetzt. Insgesamt wurde 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ergab neben 1,0 g Sdp._{0,02} 115 - 150° nur verkohlten Rückstand.

45. Darstellung von β -Chlor-glutarsäure-diäthylester (XXIV).

In einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer versehen ist, wird das Gemisch aus 250 ccm wasserfreiem Chloroform, 102 g β -Hydroxy-glutarsäure-diäthylester und 40 ccm wasserfreiem Pyridin durch Kühlen mit Eiswasser auf 10° gebracht. Innerhalb von 90 Min. läßt man das Gemisch aus 40 ccm reinem Thionylchlorid und 150 ccm absol. Chloroform eintropfen, wobei die Temperatur zwischen 15 und 25° gehalten wird. Nach Beendigung des Eintropfens wird 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht und anschließend das überschüssige Thionylchlorid und Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird in 300 ccm Chloroform aufgenommen, mit Wasser und Natriumbicarbonat-Lösung neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Chloroforms der Destillation unterworfen.

Sdp.₁₁ 132 - 133°; Ausbeute: 87 - 95 g entspr. 75 - 82 % d. Th..
Zur Analyse wurde eine Probe redestilliert.

Berechnet für $C_9H_{15}ClO_4$

(M 222.7); 15.85 % Cl; 6.79 % H; 48.61 % C
 21.61 mg Subst.; 13.04 H_2O ; 38.38 CO_2 ; 6.75 % H; 48.44 % C
 19.08 mg Subst.; 11.31 H_2O ; 33.68 CO_2 ; 6.63 % H; 48.63 % C
 89.60 mg Subst.; 57.30 AgCl 15.81 % Cl

46. Darstellung von β, β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester (XXV).

Jeweils 4,0 g Natrium werden in je 100 ccm absolutem Äthanol gelöst. In eine der beiden trockenen Natriumäthylat-Lösungen wird trockener Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und der überschüssige, gelöste Anteil durch kurzes Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe und Eintauchen des Kolbens in 40 - 50° warmes Wasser entfernt. Dann werden die beiden Lösungen vereinigt und unter Feuchtigkeitsausschluß zur gerührten Lösung von 79,5 g β -Chlor-glutarsäure-diäthylester (0,35 Mol) in 100 ccm abs. Äthanol innerhalb 3 Stunden eingetropft. Es setzt sofort eine Natriumchlorid-Abscheidung ein. Man erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stunden auf 40 - 50°. Nach Abtrennen des NaCl wird der Alkohol im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert, der Rückstand in 300 ccm Äther aufgenommen und mit Wasser und stark verd. Schwefelsäure neutral gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der β, β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester im Hochvakuum destilliert. Sdp. 180 - 190°/0,06 - 0,07 Torr

Ausbeute: 57 g entspr. 79 % d. Th.

Zur Analyse wurde eine Probe redestilliert

Sdp. 0,07 185 - 190°

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_8S$

(M 406.5) 7.89 % S; 7.44 % H; 53.19 % C
 17.46 mg Subst. 11.45 H_2O ; 33.90 CO_2 ; 7.34 % H; 52.95 % C
 18.70 mg Subst.; 12.15 H_2O ; 36.31 CO_2 ; 7.27 % H; 52.96 % C
 130.13 mg Subst. 72.84 $BaSO_4$ 7.69 % S
 142.26 mg Subst. 81.95 $BaSO_4$ 7.91 % S

47. Versuche der Dieckmann-Kondensation am
 β, β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester

In einem 250 ccm Dreihalskolben wurden 6,2 g Kalium unter Toluol pulverisiert und nach Waschen mit Äther mittels 7,4 g absolutem Äthanol in das Äthylat überführt. Innerhalb 20 Min. wurden 9,2 g β, β' -Thio-diglutarsäure-tetraäthylester in 300 ccm abs.Äther gelöst unter Rühren mit einem Hershberg-Rührer zugetropft. Es wurde 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei der Äther abdestillierte, anschließend 1 Stunde im Bad von 110 - 120° erwärmt. Unter Eiskühlung wurde mit kalter verd. Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben dunkle Schmierer, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

In einem weiteren Versuch wurde 3 Stunden auf 60° erwärmt. Die Aufarbeitung und das Ergebnis waren die gleichen wie vorher beschrieben.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) O. Böttger: Ber.dtsch. chem. Ges. 70, 314 (1937)
- 2) V. Prelog, R.Seiwerth: Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1644, 1769(1941)
- 3) H.Stetter, H.Hennig: Chem.Ber. 88, 789 (1955)
- 4) H.Stetter, O.E.Bänder, W.Neumann: Chem.Ber. 89, 1922 (1956)
- 5) H.Meerwein, W.Schürmann: Ann. 398, 223 (1913)
- 6) H.Meerwein; J.prakt. Chem. (2) 104, 181 (1922)
- 7) H. Hunsdiecker, Cl. Hunsdiecker: Ber.dtsch. chem. Ges. 75, 291 (1942)
- 8) J.W.H. Oldham: J. chem. Soc. (London) (1950) 100
Org.Reactions, Vol IX, 346 (1957)
- 9) R. Scholl, G. Mattaiopoulos: Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 1558(1896)
- 10) E.J.Salmi: Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1803 (1938)
- 11) M. Jackmann, A.J.Bergmann, S.Archer:
J.Amer. chem. Soc. 70, 499 (1948)
- 12) K. Buchka u. Ch. Sprague: Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 2541 (1894)
A. Angeli u. Magnani: Gazz.chim.ital. 24, I. 349 (1894)
- 13) W.O. Neumann: Diss. München, Juni 1957
- 14) E. Liebetanz: Diss. Braunschweig, 1954
- 15) K.E. Jackson: Chem. Reviews, 15, 425 (1934)
- 16) Ch.K. Ingold, M.H. Dreifuss: J. chem. Soc. (London) 123 II 2966
- 17) A. Lapworth: J. chem. Soc. (London) 73, 407 (1898)
- 18) G. Scheuing, O. Schaaf: Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1589 (1923 II)
- 19) W. Mayer, R. Fikentscher: Chem.Ber. 89, 511 (1956)
K.W. Rosenmund, H. Harms: Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 2226 (1920)
W.R.H. Hurtley: J. chem. Soc. (London) (1929) 1870
- 20) W. Mayer: Chem.Ber. 86, 490 (1953)
- 21) Ushakow: Zur. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva 61,
795 (1929)
- 22) N. Lewis, P.Susi: J. Amer. chem. Soc. 74, 841 (1952)
Arne Brandström: Acta Chem. Scand., Vol. 10, 1197 (1956)
- 23) H.T. Clarke: J. chem. Soc. (London) 101, 1805 (1912)
R.F.Naylor: J. chem. Soc. (London) 1107 (1947)
- 24) Shriner, Fuson, Curti: The Systematic Identification of
Organic Compounds, Seite 111, 4.Aufl.
1956

Lebenslauf

Am 16. Mai 1928 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Adalbert Schulte Oestrich und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Holtkamp, in Köln geboren. Dort besuchte ich die Volksschule von 1934 bis 1938, anschließend das dortige Apostel-Gymnasium und nach Übersiedlung meiner Eltern nach Siegburg die Oberschule für Jungen in Siegburg, an der ich 1947 die Reifeprüfung ablegte. 1949 wurde ich zum Chemiestudium an der Universität Bonn zugelassen und legte dort im Juli 1952 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und im November 1954 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit März 1955 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Stetter an der vorliegenden Arbeit zunächst im Chemischen Institut der Universität Bonn und führte dieselbe nach Erhalt des Diploms im Januar 1956 fort im Institut für Organische Chemie der Universität München, an dem ich seit dieser Zeit als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt bin.

